



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**VYSOCE-ENTROPICKÉ SLITINY – OBJEMOVÉ SLITINY A
POVRCHOVÉ ÚPRAVY**

HIGH-ENTROPY ALLOYS – BULK ALLOYS AND SURFACE TREATMENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Pišek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. David Pišek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vysoce–entropické slitiny – objemové slitiny a povrchové úpravy

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vysoce–entropické slitiny představují nový typ kovových slitin vyvíjených v posledních deseti letech. Tyto slitiny se daří připravit až v posledních letech, díky rozvoji metalurgických metod, zejména metody mechanického legování v tuhém stavu. Jedná se o jednofázové slitiny pěti nebo i více prvků v ekvi–atomárních poměrech. Na rozdíl od konvenčních slitin, které jsou založeny na jednom majoritním prvku, obsahují vysoce–entropické slitiny prvky v přibližně stejných poměrech. Díky tomu u těchto slitin pozorujeme některé nové a překvapivé vlastnosti, jako je například výborná vysokoteplotní stabilita zapříčiněná mikrostrukturně omezenou difuzí. Omezení difuzivity v mikrostruktuře těchto ocelí může vést k přípravě vysokoteplotně odolných ochranných vrstev.

Cíle diplomové práce:

Navrhovaná práce bude zaměřena na přípravu vysoce–entropické slitiny na bázi Mo, Nb, Ta, V a W metodou mechanického legování. Připravená prášková slitina bude zhutněna vysokoteplotním lisováním a budou studovány její základní mechanické vlastnosti, jako jsou tahové vlastnosti či její lomové chování. Z prášku bude připraven povlak pomocí technologie žárového nástřiku za účelem modifikace vlastností povrchu základního materiálu. Důležitou součástí práce bude popis vývoje mikrostruktury vysoce–entropické slitiny v průběhu její přípravy, zhutňování a žárového nástřiku.

Seznam doporučené literatury:

Zhang Y. et al.: Microstructures and properties of high-entropy alloys. Progress in Materials Science 61 (2014) 1–93.

Tsai M. H., Yeh J. W.: High-Entropy Alloys: A Critical Review. Materials Research Letters 2 (2014) 107-123.

Yeh J. W. et al.: Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. Advanced Engineering Materials 6 (2004) 299–303.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá přípravou a hodnocením jednofázové vysoce-entropické slitiny na bázi kobaltu, chromu, železa, niklu a manganu a její varianty zpevněné disperzí oxidických částic. Vysoce-entropická slitina byla připravena v práškové formě metodou mechanického legování z equiatomárních podílů atomárních prášků. Takto získaný prášek byl následně zhutněn metodou spark plasma sintering. Metodou mechanického legování se podařilo úspěšně připravit jednofázovou vysoce entropickou slitinu i její variantu zpevněnou disperzí nanometrických oxidů yttria. Bylo zjištěno, že oxidické částice přítomné v mikrostruktuře vysoce entropické slitiny výrazně blokují mobilitu hranic zrn a dislokací za zvýšených teplot. Důsledkem tohoto chování bylo pozorováno dvojnásobné zvýšení pevnosti slitiny a řádové snížení rychlosti creepu za teploty 800°C.

Klíčová slova

Vysoce-entropické slitiny, slitina CoCrFeNiMn, mechanické legování, spark plasma sintering,

Abstract

Master's thesis deals with the preparation and evaluation single-phase high-entropy alloy based on cobalt, chromium, iron, nickel and manganese and its variants strengthened by dispersion of oxidic particles. High-entropy alloy was prepared in powder form by mechanical alloying from the equiatomic proportions of atomic powders. Obtained powder was subsequently compacted by spark plasma sintering. By the method of mechanical alloying were successfully prepared single-phase high-entropy alloy and its variant strengthened by dispersion of nanometric yttria oxides. It has been found that the oxide particles present in the microstructure of high-entropy alloy significantly block mobility of grain boundary and dislocation at elevated temperatures. As a result of this behavior were observed doubling of alloy strength and decreasing of creep rate at 800 °C.

Key words

High-entropy alloys, alloy CoCrFeNiMn, mechanical alloying, spark plasma sintering,

Bibliografická citace:

PIŠEK, D. *Vysoce-entropické slitiny – objemové slitiny a povrchové úpravy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 72 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci na téma Vysoce-entropické slitiny – objemové slitiny a povrchové úpravy vypracoval samostatně pod vedením Ing. Hynka Hadraby, Ph.D., s využitím odborné literatury a pramenů vypsanych v seznamu citací.

.....

Datum

.....

Bc. David Pišek

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat panu Ing. Hynku Hadrabovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky při vypracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat celému kolektivu skupiny křehkého lomu na Ústavu fyziky materiálů AV ČR v Brně za perfektní zázemí a pomoc při nesnázích. Velké díky také patří mojí přítelkyni a rodině za trpělivost a podporu po celou dobu mého studia.

Obsah

1 ÚVOD	1
2 CÍLE PRÁCE.....	2
3 TEORETICKÁ ČÁST	3
3.1 Vysoce-entropické slitiny (HEAs).....	3
3.1.1 Historie a vývoj	3
3.1.2 Definice vysoce-entropických slitin.....	4
3.2 Čtyři základní principy vysoce-entropických slitin („Four core effects“).....	5
3.3 Vlastnosti vysoce-entropických slitin	10
3.3.1 Mechanické vlastnosti	10
3.3.2 Korozní odolnost.....	14
3.3.3 Difuzní vlastnosti	15
3.3.4 Odolnost proti ozáření.....	15
3.4 Výroba vysoce-entropických slitin	15
3.4.1 Příprava z kapalné fáze	16
3.4.2 Příprava z tuhé fáze – Mechanické legování.....	17
3.4.3 Metody zhutňování práškového materiálu	23
3.4.4 Příprava z plynné fáze	28
3.5 Slitina CoCrFeNiMn.....	28
3.6 Zpevnění pomocí oxidické disperze	29
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
4.1 Vstupní prášky	31
4.1.1 Referenční vysoce-entropická slitina CoCrFeNiMn	31
4.1.2 Vysoce-entropická slitina ODS CoCrFeNiMn + Y ₂ O ₃	31
4.1.3 Vysoce-entropická slitina ODS CoCrFeMnNi + Y-O	32
4.2 Výroba vysoce-entropických slitin	32
4.2.1 Příprava práškové směsi.....	32
4.2.2 Mechanické legování.....	32
4.2.3 Zhutnění práškové směsi (SPS).....	34
4.3 Analýza mikrostruktury a vlastností prášků během mechanického legování.....	34
4.4 Analýza mikrostruktury a mechanických vlastností slitiny (objemové těleso)	35
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	37
5.1 Práškové slitiny.....	37
5.1.1 Mikrostruktura práškových slitin	37

5.1.2 Fázové složení práškových slitin.....	39
5.1.3 Tvrdost práškových slitin	41
5.2 Zhutněné slitiny	43
5.2.1 Mikrostruktura hutných slitin.....	43
5.2.2 Fázové složení hutných slitin	48
5.2.3 Mechanické vlastnosti hutných slitin	49
6 ZÁVĚR	53
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....	58
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	59
SEZNAM OBRÁZKŮ	60
SEZNAM TABULEK	63

1 ÚVOD

Konvenční kovové slitiny se skládají z jednoho majoritního prvku a dalších příměsí do něj přidávaných pro zlepšení jeho vlastností. Typickými představiteli těchto slitin jsou například oceli, slitiny na bázi hliníku, mědi, hořčíku, niklu a dalších prvků.

Vysoce-entropické slitiny (high entropy alloys – HEAs) představují novou skupinu kovových a nekovových materiálů založených na mísení prvků ve stejných nebo podobných poměrech. Vysoce-entropické slitiny (dále jen HEAs) jsou definovány jako vícesložkové slitiny s vysokou konfigurační entropií (vysokou neuspořádaností). Jsou složeny z více prvků (nejméně 5), které jsou zastoupeny ve stejných nebo podobných atomárních poměrech. Díky vysoké entropii HEAs dochází k vytvoření poměrně jednoduché mikrostruktury tvořené tuhým roztokem. Nedomáhá se tedy ke vzniku složitějšího vícefázového systému. Díky vysoké variabilitě mikrostruktury HEAs slitin lze dosahovat zajímavých kombinací mechanických vlastností materiálu, např. vysoké pevnosti a lomové houževnatosti při uspokojivé tažnosti. Jelikož je tuhý roztok tvořen více prvky s rozdílnými velikostmi atomů, dochází ke značné deformaci jeho krystalové mřížky. Díky tomu HEAs vykazují vysokou odolnost proti korozi, opotřebení či oxidaci a teplotní stálost za vysokých teplot. Zdeformovaná krystalová mřížka také značně zpomaluje difuzi v mikrostruktuře materiálu. HEAs mohou nacházet uplatnění při použití v extrémních podmínkách, např. v kosmickém, chemickém nebo energetickém průmyslu.

První informace o přípravě HEAs byly zveřejněny v roce 2004. Od té doby bylo navrženo velké množství HEAs různého chemického složení. Primárním způsobem přípravy HEAs zůstává tavení. Vedle toho lze ale HEAs vyrábět dalšími postupy z kapalně fáze, jako je, žárový nástřik, nebo laserové navařování. Byly popsány i postupy využívající tvorbu těchto slitin z plynné fáze metodou magnetronového naprašování. Díky rozvoji práškové metalurgie lze tyto slitiny připravit rovněž metodou mechanického legování. Mechanické legování je technologie výroby homogenních práškových materiálů pomocí mletí ve vysoce-energetických mlýnech. Výsledný práškový materiál je zkonsolidován do kompaktních objemových těles prostřednictvím vysokoteplotních zhuťovacích metod.

Vysoce-entropická slitina CoCrFeNiMn je jednou z prvních HEAs, které byly vyrobeny. Jedná se o slitinu, která je tvořena tuhým roztokem s krystalovou mřížkou FCC (kubická mřížka plošně středěná). Slitina si zachovává vysokou lomovou houževnatost a pevnost i při velice nízkých kryogenních teplotách. Na druhou stranu při vyšších teplotách výrazně ztrácí svoji pevnost a stabilitu. Teplotní stabilitu a pevnost při vyšších teplotách lze zvýšit disperzním zpevněním. Možnosti tvorby zpevňující disperze jsou v případě HEAs omezené. V sedmdesátých letech 20. století byla navržena strategie tvorby nanometrické oxidické disperze v mikrostruktuře vysocechromových ocelí pro použití v jaderném průmyslu. Myšlenka je založena na vnesení oxidických částic do mikrostruktury materiálu v průběhu mechanického legování a jejich precipitace v průběhu vysokoteplotního zhuťování. Tato metoda nebyla dosud pro zpevnění HEAs ověřena.

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo ověřit možnost přípravy vysoce-entropické slitiny CoCrFeNiMn a její varianty zpevněné oxidickou disperzí metodou mechanického legování a následného zhutnění takto získaného prášku a popsat jaký vliv mají takto vytvořené oxidické částice na mechanické vlastnosti vysoce-entropické slitiny CoCrFeNiMn.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Vysoce-entropické slitiny (HEAs)

3.1.1 Historie a vývoj

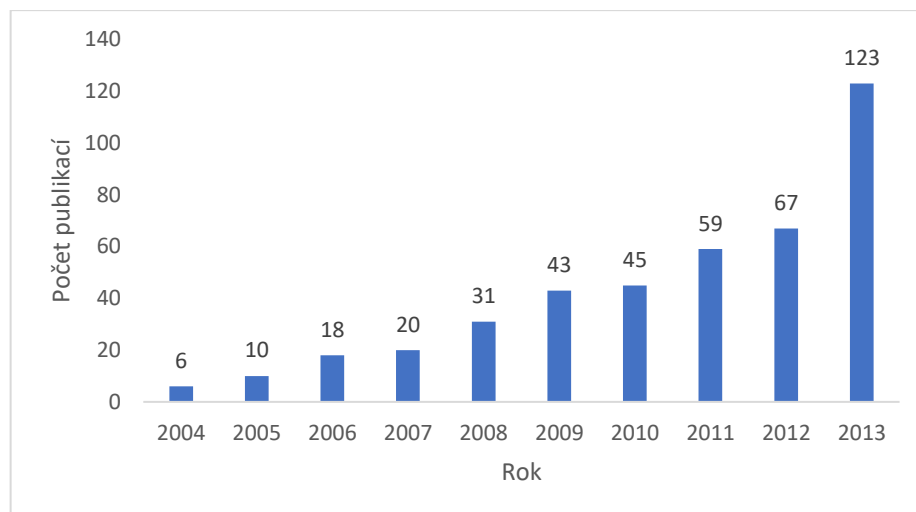
První zmínka o slitinách se stejným hmotnostním poměrem prvků pochází z konce 18. století. Touto problematikou se zabýval německý vědec a metalurg Karl Franz Achard. Zabýval se výrobou slitin, obsahujících pět až sedm prvků se stejným hmotnostním poměrem. Bohužel jeho studie byla všemi světovými metalurgii ignorována a zapomenuta [1].

Koncept slitin se stejným atomárním poměrem prvků byl popsán na konci 20. století Brianem Cantorem a Jien-Wei Yehem, kteří pracovali nezávisle na sobě. Právě tito dva vědci změnili dosavadní pohled na tvorbu slitin. V roce 1981 Brian Cantor a jeho student Alain Vincent vyrobili dosud první vícesložkovou slitinu $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}$ se stejným zastoupením prvků. Slitina byla tvořena pouze tuhým roztokem s kubickou krystalovou mřížkou plošně středěnou (FCC). Stejná slitina byla poté vyrobena i v roce 1998 pomocí zvláknování z taveniny. Publikace o těchto experimentech však byla vydána až v roce 2004 [1].

Jien-Wei Yeh se zabýval HEAs již od roku 1995. Dá se říct, že to byl právě on, kdo slitinám dal název vysoce-entropické slitiny. Zjistil, že významnou roli ve stabilitě struktury hraje entropie mísení celé soustavy. Společně se studentem K.H. Huangem vyrobili 40 slitin tvořených pěti až devíti prvky (Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Zr, Pd, Al). Následně u těchto slitin studovali mikrostrukturu, tvrdost a korozní odolnost. Slitiny měly tvrdost od 590 do 890 HV. Všechny slitiny měly i dobrou korozní odolnost v kyselinách (HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , HF). Výzkum byl zveřejněn taktéž až v roce 2004.

HEAs představují dosud ne zcela probádanou kategorii kovových materiálů, není tedy divu, že se jimi v dnešní době zabývá stále více vědeckých a výzkumných pracovišť. Důkazem je přehled počtu publikací, jejichž tématem jsou HEAs, v časovém měřítku (viz Obr. 3.1) [1,2].

V současné době jsou zkoumány zejména jejich mechanické vlastnosti a možnosti jejich ovlivnění. Mechanismy ovlivnění mechanických vlastností HEAs nemusí být stejné jako u konvenčních slitin. Ne každá HEAs vytváří tuhý roztok, tudíž se výzkum zabývá také pravděpodobností vzniku tuhého roztoku na základě rozdílů velikostí atomů použitých prvků. Nevýhodou je, že prozatím neexistují žádná termodynamická a kinetická data pro systém HEAs. V poslední řadě se výzkum zabývá aplikací teoretických simulací vysoce-entropických slitin. Snahou je získat celkovou entropii systému a předpověď stability fází ve fázovém diagramu [11].

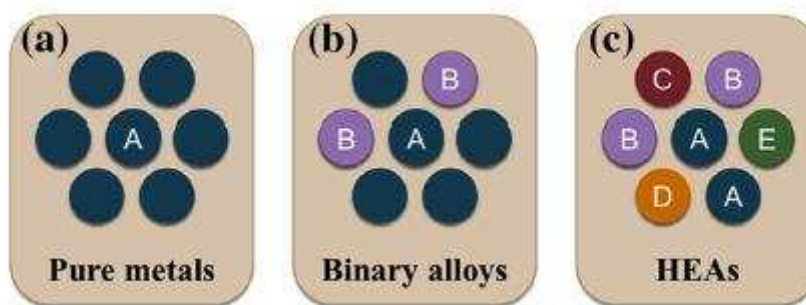


Obr 3.1 Počet publikací zabývajících se HEAs od roku 2004 do roku 2013 [1].

3.1.2 Definice vysoce-entropických slitin

Definice na základě kompozice

Při prvotním vývoji vysoce-entropických slitin byly definovány jako slitiny, které se skládají z pěti nebo více prvků zastoupených ve stejných nebo podobných atomárních poměrech (viz Obr. 3.2). Základní prvky, ze kterých se slitina skládá, mají koncentraci od 5-35 at. %. Slitina však může být obohacena různými příměsi pro zlepšení jejich vlastností. Jejich kompozice se tedy výrazně liší od konvenčních slitin. Tato definice popisuje HEAs pouze z hlediska jejich složení, avšak nic nevypovídá o velikosti její entropie [10, 14, 7].



Obr. 3.2 Srovnání kompozice a) čistého kovu, b) binární slitiny c) vysoce-entropické slitiny [10].

Definice na základě entropie

Popis slitin z hlediska jejich složení nijak nevypovídá o její vnitřní struktuře. Rozhodujícím faktorem pro vznik jednoduché jednofázové vysoce-entropické slitiny je právě konfigurační entropie systému. Pokud konfigurační entropie tohoto systému je dostatečně vysoká, dokáže převýšit entalpii tvorby sloučenin a dalších fází. Výsledkem je tak slitina, která se skládá pouze z jedné fáze, nejčastěji z tuhého roztoku. Právě vysoká entropie systému dokáže stabilizovat vzniklý tuhý roztok [1].

Slitiny s více základními prvky (pět a více) dosahují vysoké konfigurační entropie systému dle rovnice:

$$S_{conf} = R \ln n, \quad (1)$$

kde S_{conf} [$J \cdot K^{-1}$] je konfigurační entropie celého systému, R je univerzální plynová konstanta [$8,314 J/K \text{ mol}$], n je počet prvků, ze kterého se skládá tuhý roztok. Z rovnice je zřejmé, že čím více prvků je v tuhém roztoku, tím větší je konfigurační entropie celého systému. Z tohoto popisu plyne název vysoce-entropické slitiny [1, 2].

Tab. 3.1 *Hodnoty konfigurační entropie v závislosti na počtu prvků* [1].

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
S_{conf}	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	2,08R	2,2R	2,3R	2,4R

V Tab. 3.1 lze vidět hodnoty konfiguračních entropií pro slitiny s různým počtem základních prvků. Za vysoce-entropickou slitinu lze považovat pouze slitinu s hodnotou konfigurační entropie vyšší než 1,5R. Hodnoty konfigurační entropie nižší, než 1R jsou typické pro oceli, hořčíkové slitiny nebo hliníkové slitiny. Jedná se o materiály s nízkou konfigurační entropií. Materiály se střední konfigurační entropií (od 1R do 1,5R) jsou především niklové a kobaltové slitiny.

Další běžnou definicí pro tyto slitiny je, že se musí skládat pouze z jedné fáze, tedy musí být jednofázové. Avšak v dnešní době se připravují i vysoce-entropické slitiny složené ze dvou či více fází, tudíž tato definice už momentálně není aktuální [1].

Pro vznik a stabilizaci vzniklého tuhého roztoku je rozhodující konfigurační entropie systému. Tento fakt je zřejmý z rovnice pro Gibbsovu energii:

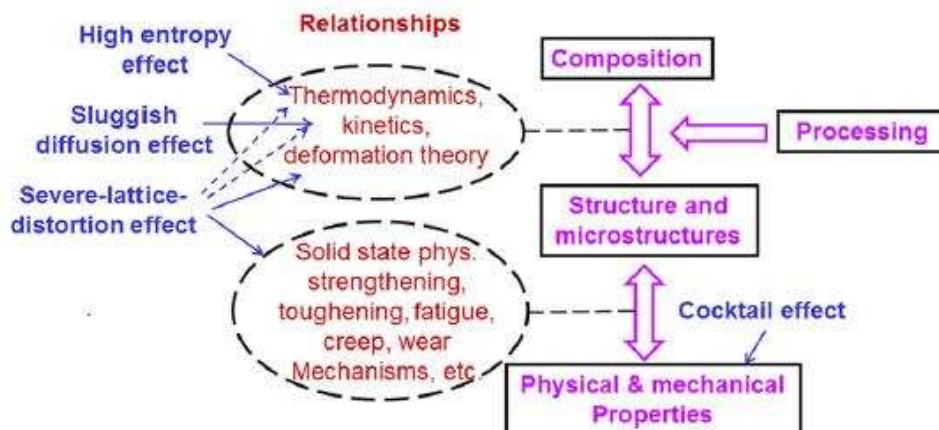
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

kde G [J] je Gibbsova energie, H [J] je entalpie, T [K] je teplota, S [$J \cdot K^{-1}$] je entropie systému. Minimum Gibbsovy energie představuje termodynamickou rovnováhu systému. Pokud bude hodnota entropického členu vysoká, převýší hodnotu entalpického členu a vznikne tuhý roztok bez dalších fází (intermetalické apod.) [11].

3.2 Čtyři základní principy vysoce-entropických slitin („Four core effects“)

Konvenční slitiny se skládají z jednoho nebo dvou majoritních prvků, kdežto HEAs se skládají nejméně z pěti majoritních prvků. Z tohoto důvodu existují rozdílné principy tvorby fází mezi těmito dvěma kategoriemi. Čtyři základní faktory ovlivňující strukturu a vlastnosti HEAs jsou vysoká entropie, výrazná deformace krystalové mřížky, zpomalená difuze a tzv. koktejl efekt (viz Obr. 3.3). Z hlediska termodynamiky má výrazný vliv na tvorbu komplexní fáze vysoká entropie, která udává rovnováhu vzniklé fáze. Pomalá difuze ovlivňuje rychlost tvorby fáze, tedy fázovou přeměnu. Deformace krystalové mřížky má vliv na deformační mechanismy a mechanické vlastnosti. Koktejl efekt ovlivňuje především fyzikální a

mechanické vlastnosti vysoce-entropických slitin. Tyto čtyři základní principy se často používají pro popis HEAs [1, 10].



Obr 3.3 Vliv čtyř základních principů HEAs na jejich vlastnosti [10].

Vysoká entropie

Vysoká konfigurační entropie je nejdůležitějším aspektem při tvorbě tuhého roztoku a zapříčiňuje jeho stabilizaci a snižuje Gibbsovu volnou energii, která udává rovnováhu systému podle rovnice (2).

Pokud je konfigurační entropie systému dostatečně vysoká, převýší hodnotu entalpie a vzniká tuhý roztok bez tvorby dalších intermetalických fází, vzniká jednofázová struktura. Tuhý roztok má obecně vyšší konfigurační entropii než intermetalické sloučeniny, kvůli počtu prvků, ze kterých se fáze skládá. Pokud však bude entalpie sloučenin dostatečně vysoká, mohou vznikat i stabilní intermetalické fáze. Typickým příkladem je vysoce-entropická slitina AlBCoCrCuFeNi, u které se ve struktuře vyskytovaly i tvrdé boridy na bázi železa a chromu. Jedná se tedy o soupeření mezi entropií tuhého roztoku a entalpií intermetalických fází. Struktura vysoce-entropických slitin může být tvořena tuhým roztokem s krystalickou mřížkou FCC, BCC nebo HCP. Existují i slitiny, které jsou tvořené dvěma tuhými roztoky s rozdílnými krystalovými mřížkami [1, 7].

Fázová pravidla pro vznik HEAs jsou důležitým aspektem ve fyzikální metalurgii. Jsou podobné jako Hume-Rotheryho pravidla u binárních slitin, které se týkají vzájemné rozpustnosti jednotlivých prvků. Pro predikci vzniku tuhého roztoku lze použít konfigurační entropii, směšovací entalpii a rozdíl velikosti atomů δ . Rozdíl velikosti atomů je definován jako [10]:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (3)$$

kde c_i je koncentrace prvků, r_i je poloměr prvků a \bar{r} je aritmetický průměr poloměru všech prvků.

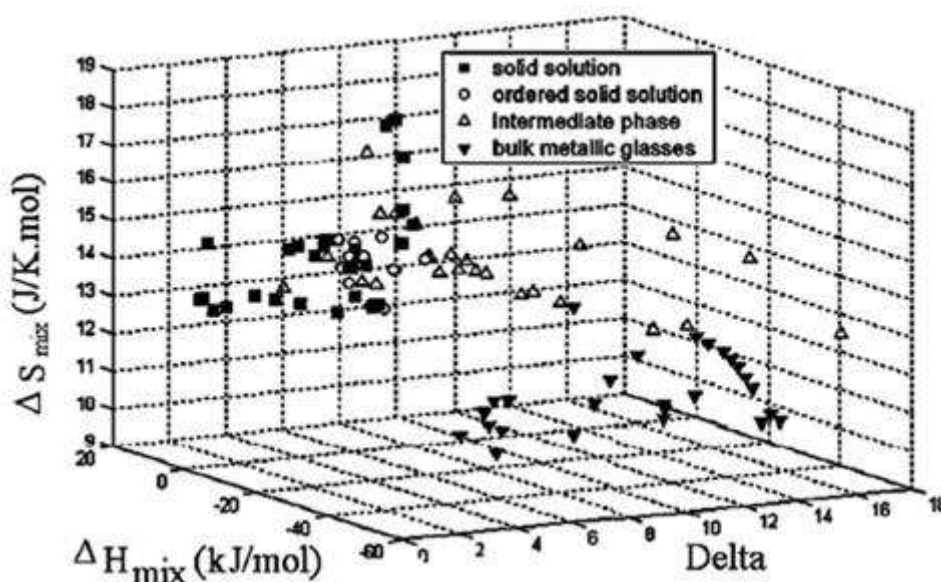
Na základě výše uvedených vztahů (2) a (3) byla definována kritéria pro vznik tuhého roztoku u HEAs jako:

$$-20 \leq \Delta H \leq 5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (4)$$

$$12 \leq \Delta S \leq 17,5 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \quad (5)$$

$$\delta \leq 6,4 \% \quad (6)$$

Pokud jsou dodrženy tyto tři předpoklady, vysoce-entropická slitina bude tvořena tuhým roztokem. Z Obr. 3.4 je patrné, že systém s vyšší zápornou směšovací entalpií a vyšším rozdílem velikosti atomů bude tvořit intermetalické fáze. Pokud hodnota záporné směšovací entalpie bude nižší a hodnota rozdílu velikosti atomů stejná, může dojít k tvorbě kovového skla (amorfni fáze) [10].



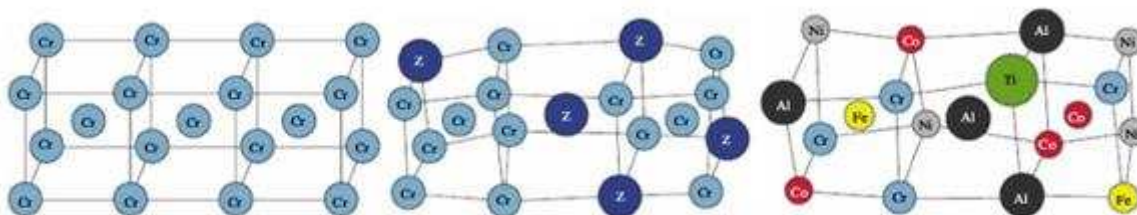
Obr. 3.4 Předpoklady pro vznik tuhého roztoku, amorfni fáze nebo intermetalické fáze [10].

Deformace krystalové mřížky

Krystalová mřížka vysoce-entropických slitin je tvořena několika prvky s různou velikostí atomů, což vede k její značné deformaci. Větší atomy vytlačují své sousední atomy, kdežto menší atomy mají kolem sebe více prostoru. Oproti konvenčním slitinám, jejichž matrice je tvořena méně prvky, mají vysoce-entropické slitiny výraznější deformaci krystalové mřížky (viz Obr. 3.5) [1, 7].

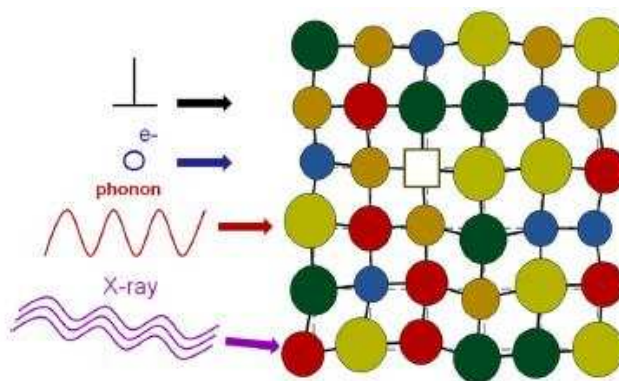
Deformační energie spojená s deformací krystalové mřížky zvyšuje celkovou volnou energii systému. Deformace také ovlivňuje vlastnosti tuhého roztoku, konkrétně brání pohybu dislokací při plastické deformaci a vede ke zpevnění tuhého roztoku. Slitiny s mřížkou BCC dosahují většího zpevnění než slitiny s mřížkou FCC. Důvodem může být počet nejbližších sousedů, mřížka FCC jich má 12, kdežto mřížka BCC pouze 8. Slitina CoCrFeNiMn má menší

deformaci mřížky, jelikož se skládá z poměrně malých atomů. Na druhou stranu slitina MoNbTaVW vykazuje velkou deformaci mřížky, díky atomům s velkou velikostí [1, 7].



Obr 3.5 Deformace mřížky [24].

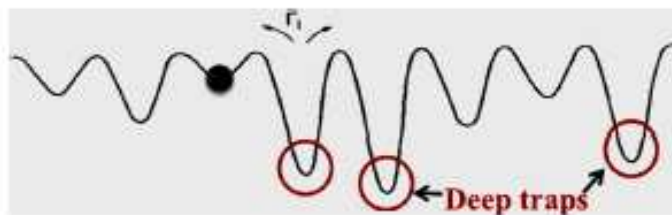
Typickým znakem pro vysoce-entropické slitiny je malá intenzita „píků“ při rentgenové difrakci. Důvodem je snížení intenzity a rozptyl fotonů vlivem deformace mřížky. Značná deformace krystalové mříže také přispívá ke snížení elektrické vodivosti, protože dochází k rozptylu elektronů (viz Obr. 3.6) [1].



Obr 3.6 Schématické znázornění interakcí deformované mřížky s dislokacemi, elektrony, fotony a rentgenovým zářením [10].

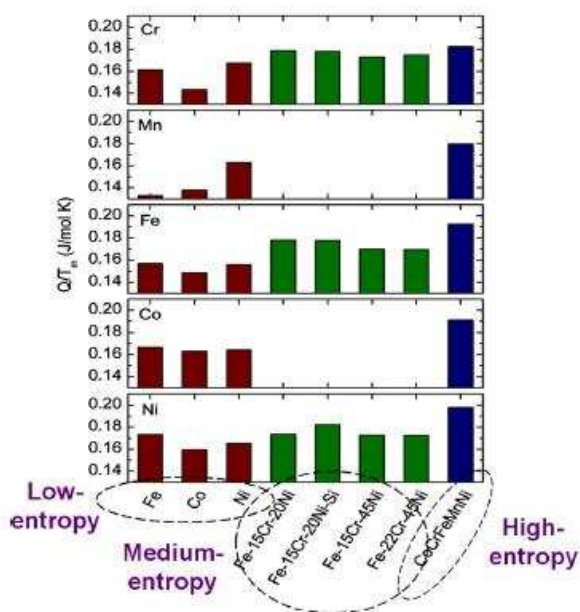
Zpomalená difuze

Difuze ve struktuře HEAs je značně zpomalená než ve srovnání s konvenčními slitinami. Důvodem je přítomnost rozdílných sousedních atomů v uzlových bodech krystalové mřížky. Rozdíl v lokální atomové konfiguraci vede k různým vazbám mezi atomy, což způsobuje odlišné úrovně lokálních energií pro různá místa v krystalové mřížce. Pokud atom přeskóčí do nízkoenergetického vakantního místa, stane se pro něj „pastí“ a má malou šanci se z této lokality dostat (viz Obr. 3.7). Atom při přeskočení do místa s vyšší energií má větší šanci dostat se zpět na své místo nebo přeskóčit do dalšího vakantního místa. Oba dva tyto scénáře zpomalují difuzi ve vysoce-entropických slitinách. U konvenčních slitin není vysoká koncentrace rozpuštěných látek v tuhém roztoku, a proto nedochází k rozdílné lokální energii v různých místech krystalové mřížky. Rozdíl energií při přeskočení atomu je víceméně nulový ve srovnání s HEAs [7].



Obr. 3.7 Nízkoenergetická místa (pasti) při přeskoku atomu [10].

Při zkoumání slitiny CoCrFeNiMn se ukázalo, že difuze v této slitině probíhá velmi pomalu ve srovnání s čistými kovy nebo dalšími slitinami (viz obr. 3.8). Rychlost difuze každého prvku v systému HEA je různá. Prvky s vysokým bodem tání jsou méně aktivní, tudíž u nich nedochází k přeskokům tak často, jako u prvků s nižším bodem tání. Při fázové transformaci dochází k difuzi všech druhů prvků, proto méně aktivní prvky mohou bránit šíření ostatních prvků a zpomalovat fázovou transformaci. Pomalá kinetika difuze v systému HEA usnadňuje přesycení tuhého roztoku, vznik nanoprecipitátů a jejich stabilitu. Této vlastnosti lze využít při výrobě povlaků HEAs jako difuzních bariér. Ze stejného důvodu mají HEAs také vysokou odolnost proti tečení [7, 10].



Obr. 3.8 Srovnání aktivační energie difuze Cr, Mn, Fe, Co a Ni v čistých kovech, nerezavějících ocelí a vysoce-entropických ocelí [10].

Koktejl efekt

Pojem koktejl efekt vyjadřuje souvislost mezi složením slitiny a vlastnostmi slitiny. Slitina dosahuje výsledných vlastností až po smíchání řady různých prvků, které by nemohly být dosaženy, pokud by se slitina skládala pouze ze dvou prvků. Vlastnosti vysoce-entropických slitin souvisí s vlastnostmi prvků, ze kterých jsou složeny. Například přidávky lehkých kovů snižují celkovou hustotu slitiny. Důležité je také vzít v potaz interakci mezi jednotlivými prvky. Příkladem je slitina $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$. Při přidání většího množství hliníku dochází ke zvýšení tvrdosti slitiny, i když je hliník považován za měkký kov s nízkou teplotou tavení. Důvodem je vznik silné vazby mezi hliníkem a ostatními prvky v systému [2, 7].

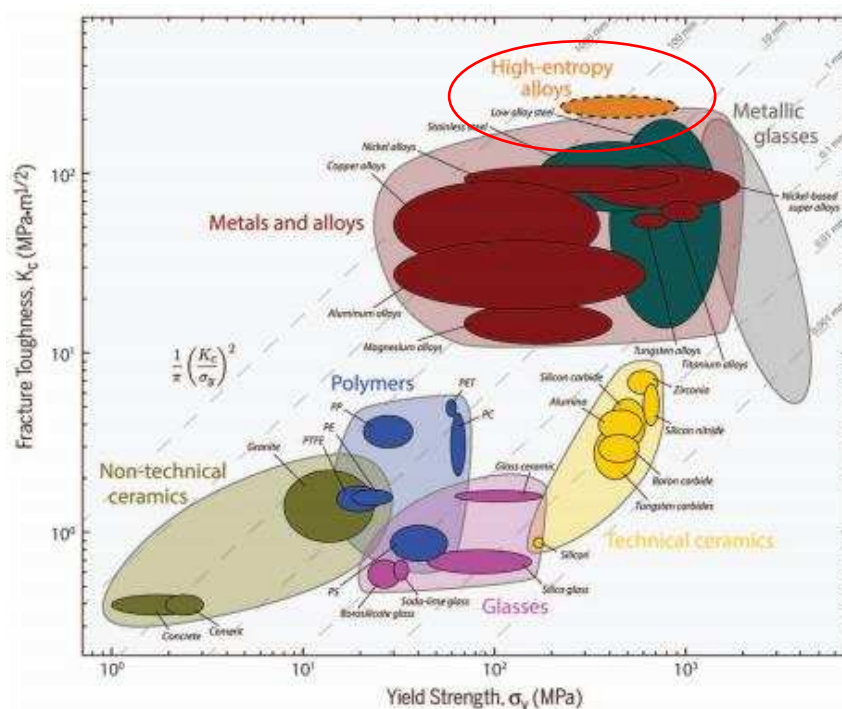
3.3 Vlastnosti vysoce-entropických slitin

HEAs mají díky své vnitřní struktuře velmi zajímavé vlastnosti, které mohou být využity v širokém spektru aplikací. Ve specifických aplikacích vykazují výrazně lepší vlastnosti než běžné konvenční slitiny. Vlastnosti důležité pro aplikaci plynou z tvorby tuhého roztoku ve struktuře, v některých případech dochází k nanoprecipitaci, což ještě více umocňuje zlepšení např. mechanických vlastností. Tvrdost a pevnost je ovlivňována druhem krystalické mřížky, přičemž vysoké hodnoty tvrdosti a pevnosti si zachovávají až do teplot 1500 °C. HEAs jsou také využívány kvůli svým magnetickým a elektrickým vlastnostem jako přechodová vrstva mezi dvěma slitinami a pájkami. Mají vysokou radiační odolnost, odolnost proti korozi, opotřebení a používají se také jako difúzní bariéry. Některé HEAs, které vykazují zajímavé vlastnosti využitelné v praxi budou podrobněji pojednány v následujících kapitolách [1, 11].

3.3.1 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti jakéhokoli materiálu jsou silně závislé na složení materiálu a mikrostruktuře. Kompozice materiálu definuje fáze přítomné v materiálu. Právě přirozené vlastnosti těchto fází určují výsledné vlastnosti dané slitiny. V případě vysoce-entropických slitin vlastnosti tuhého roztoku určují mechanické vlastnosti výrobku. Dalším aspektem, který výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti jsou makroskopické defekty (póry, praskliny, pnutí, chemické segregace). Na atomové úrovni mechanické vlastnosti ovlivňují bodové, čárové či objemové defekty, jmenovitě vakance, dislokace či hranice zrn. Tudíž je nutné vzít v úvahu všechny faktory, které ovlivňují právě mechanické vlastnosti. Mezi základní charakteristiky mechanických vlastností patří pevnost, tvrdost, lomová houževnatost, tažnost, únava a creep [1, 3].

Konkrétně vysoce-entropické slitiny vykazují vysokou tvrdost a pevnost v tlaku při pokojové i zvýšené teplotě. Dále vykazují i vysoké pevnosti v tahu při rozumné tažnosti. Obecně lze říci, že HEAs s krystalovou mřížkou FCC (kubická mřížka plošně středěná) mají nízkou pevnost, avšak vysokou plasticitu. Kdežto vysoce-entropické slitiny s krystalovou mřížkou BCC (kubická mřížka prostorově středěná) vykazují vysokou pevnost a nízkou plasticitu. To znamená, že typ krystalové mřížky je dominantním faktorem ovlivňující chování HEAs. Vzhledem k širokému spektru složení a enormnímu počtu systémů HEAs se mohou mechanické vlastnosti vysoce-entropických slitin výrazně lišit. Stejně tak se mohou lišit i deformační mechanismy v závislosti na struktuře tuhého roztoku či dalších fázích a v závislosti na teplotě. Na obrázku 3.9 je zobrazena Asbyho mapa konstrukčních materiálů [2, 7].



Obr. 3.9 Ashbyho mapa s vyznačením polohy vysoce-entropických slitin [17].

Modul pružnosti

Modul pružnosti HEAs se výrazně liší v závislosti na jejich kompozici a mikrostruktuře. Tab. 3.2 obsahuje výčet některých HEAs společně s jejich elastickým modulem. Z tab. 3.2 je patrné, že hodnoty modulu pružnosti jednotlivých slitin se liší až o řád. Tento fakt je dán především složením slitiny a strukturou.

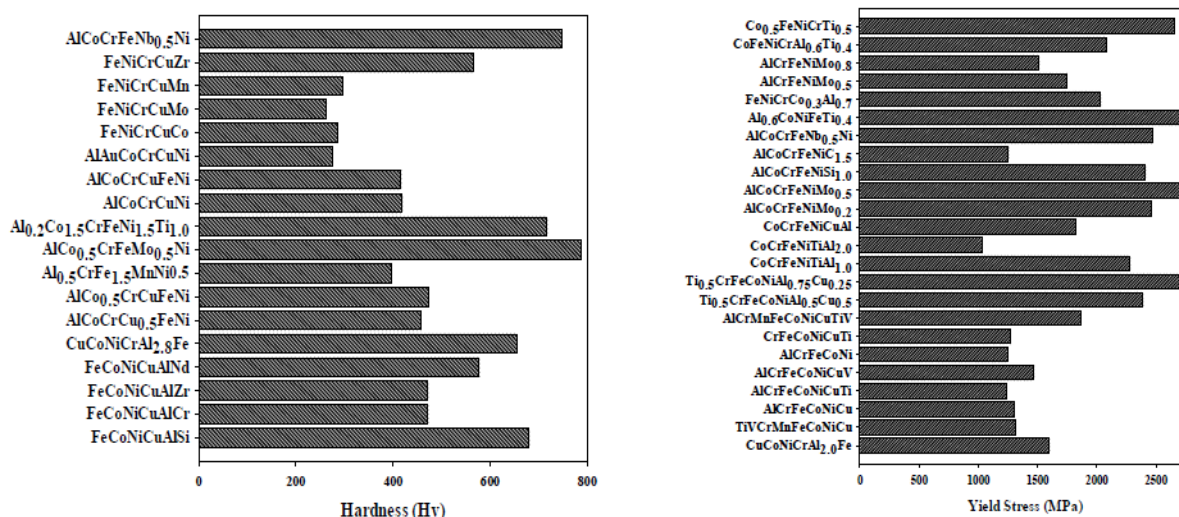
Tab. 3.2 Hodnoty modulu pružnosti vybraných HEAs [17].

HEA	Struktura	Modul pružnosti [GPa]
AlCoCrFeNi	BCC	125
AlCoCrCuFeNi	FCC+BCC	182
V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀	BCC	180
Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅	BCC	220
CoCrFeNiTiAl_{1.0}	BCC	147
TiVCrMnFeCoNiCu	FCC+BCC	74
Ti_{0.5}CrFeCoNiCu	FCC	92
Ti_{0.5}CrFeCoNiAl_{0.5}C	FCC+BCC	160

Při vývoji vysoce-entropické slitiny CoCrFeNiTiAl_x se ukázalo, že na modul pružnosti má výrazný vliv obsah hliníku ve slitině. Pokud hliník nebyl obsažen ve slitině, hodnota modulu pružnosti byla 134 GPa. Při obsahu hliníku $x = 2$ vzrostla hodnota modulu pružnosti na hodnotu 148 GPa. Tento fakt je spojen se změnou krystalové mřížky ve struktuře. Při přidání více hliníku dojde ke změně z mřížky BCC na mřížku FCC [17].

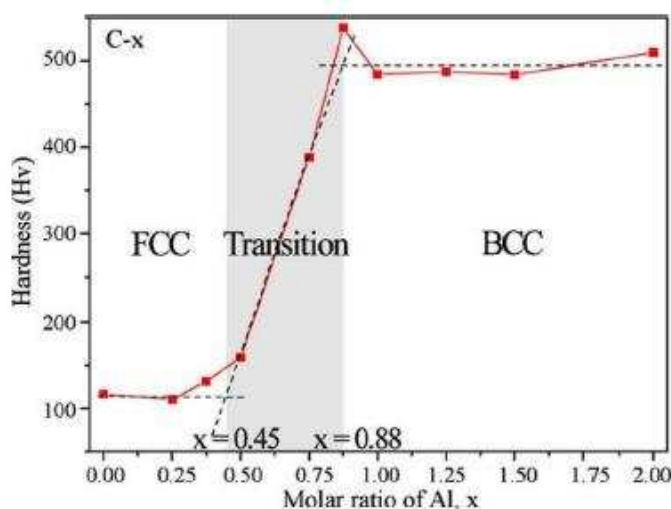
Pevnost, tvrdost

Mez kluzu HEAs při pokojové teplotě se může pohybovat od 300 MPa (systém CoCrCuFeNiTi s mřížkou FCC) do 3000 MPa (systém AlCoCrFeNiTi s mřížkou BCC) (viz Obr. 3.10). Hodnoty tvrdosti se u HEAs pohybují od 100 do 900 HV. Stejně jako u konvenčních slitin malé množství legujících prvků může výrazně změnit vlastnosti celého systému. Zvýšení množství příměsi poté může mít zásadní vliv na mechanické vlastnosti [7].



Obr. 3.10 Tvrdost (vlevo) a mez kluzu (vpravo) HEAs v závislosti na jejich složení [17].

Prvním systémem, který byl intenzivně zkoumán je systém $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$. Tvrdost této slitiny se výrazně liší podle obsahu hliníku. Při obsahu hliníku $x = 0 - 0,5$ se tvrdost pohybuje okolo 130 HV, při obsahu $x = 3$ tvrdost vzroste na 650 HV. Příčinou je změna krystalové mřížky v závislosti na obsahu hliníku. Při vyšším obsahu hliníku dochází ke změně z fáze s mřížkou FCC na fázi s mřížkou BCC a zároveň dochází ke zvýšení křehkosti slitiny. Vlastnosti slitiny jsou tedy silně závislé na obsahu příměsí, konkrétně hliníku ve struktuře (viz Obr. 3.11) [1].



Obr. 3.11 Graf závislosti tvrdosti na obsahu hliníku slitiny $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ [17].

Tažnost

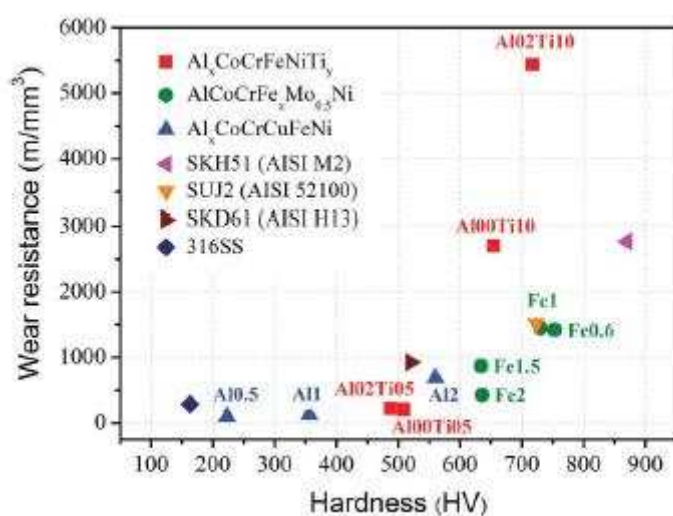
U HEAs má největší vliv na tažnost materiálu typ krystalové mřížky dané fáze a také tření mřížky v průběhu pohybu dislokace. Pokud bude tření mřížky co nejmenší, bude docházet k větším pokluzům a tažnost se znatelně zvýší. Slitiny s mřížkou FCC vykazují největší hodnoty tažnosti, jelikož mají až 48 skluzových systémů. Na druhou stranu slitiny s mřížkou BCC mají skluzových systémů pouze 12 a nevykazují tedy vysoké hodnoty tažnosti. Nejvyšší hodnoty tažnosti byly naměřeny u slitin AlCrFeCoNiCuV a CoCrFeNiAl. Zmíněné HEAs si zachovávají vysokou tažnost i při nízkých teplotách [17].

Únava

Jedinou slitinou, která byla dosud zkoumána z hlediska únavových vlastností, je slitina $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$. Slitina vykazuje dlouhou životnost při cyklickém namáhání při napětí až 945 MPa. Slitina má lepší odolnost proti únavě než například oceli, titanové slitiny nebo kovová skla na bázi Zr. Při studiu této slitiny byl pozorován určitý rozptyl únavové životnosti, což by mohlo být způsobeno pravděpodobně defekty ve struktuře. Pokud budou vady kontrolovány, slitina $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ by mohla najít uplatnění u součástí namáhané právě na únavu [7, 17].

Odolnost proti opotřebení

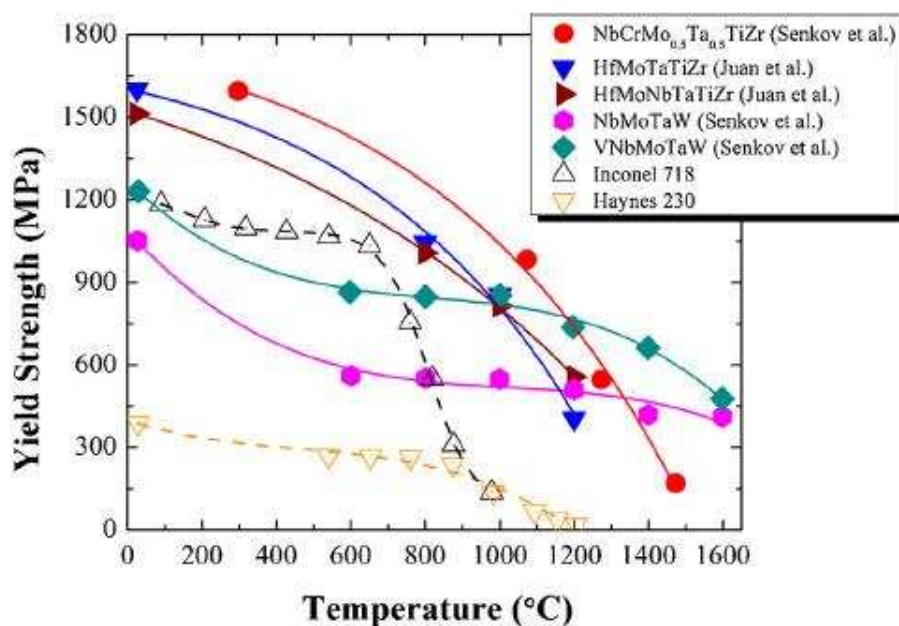
Odolnost proti abrazivnímu opotřebení a tribologické vlastnosti byly studovány u slitiny $\text{Al}_{0.5}\text{B}_x\text{CoCrCuFeNi}$. Ukázalo se, že při vyšším obsahu bóru ($x = 1$) dochází k nárůstu odolnosti proti opotřebení. Slitina má lepší odolnost proti opotřebení než například konvenční ložisková ocel SUJ2 (viz Obr. 3.12). Důvodem je vznik boridů na bázi železa a chromu ve struktuře. Další významnou abrazivzdornou slitinou je $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ s krystalovou mřížkou FCC. Tato slitina při tvrdosti 223 HV vykazuje vysokou odolnost proti opotřebení, srovnatelnou s nástrojovou ocelí SKD-61 s tvrdostí 567 HV. V průběhu procesu abrazivního opotřebení dochází ke zpevňování povrchu slitiny v důsledku dvojčatění. Odolnost proti opotřebení HEAs lze také dosáhnout pomocí plazmové nitridace [1, 7].



Obr. 3.12 Vztah mezi tvrdostí a odolností proti opotřebení vybraných HEAs a konvenčních abrazivzdorných slitin [7].

Mechanické vlastnosti za zvýšených teplot, teplotní stabilita

Vysoce-entropické slitiny obecně mají dobrou strukturní stabilitu při vysokých teplotách. Důvodem je zpomalená difuze v tuhé fázi. Vysoce-entropické slitiny MoNbTaW, MoNbTaVW vykazují mez kluzu až 477 MPa při teplotě 1600 °C. Při této teplotě už dochází k tavení konvenčních superslitin. Při teplotě 1000 °C mají zmíněné dvě slitiny vyšší mez kluzu než slitiny Inconel 718 nebo Haynes 230. Zajímavou slitinou, která odolává vysokým teplotám, je slitina CrNbTiVZr. Tato vysoce-entropická slitina má vysoký bod tání, nízkou hustotu ($6,34\text{g/cm}^3$) a lepší pevnost a tažnost než superslitiny (viz Obr. 3.13) [1, 18].



Obr. 3.13 Graf meze kluzu HEAs a konvenčních superslitin v závislosti na teplotě [18].

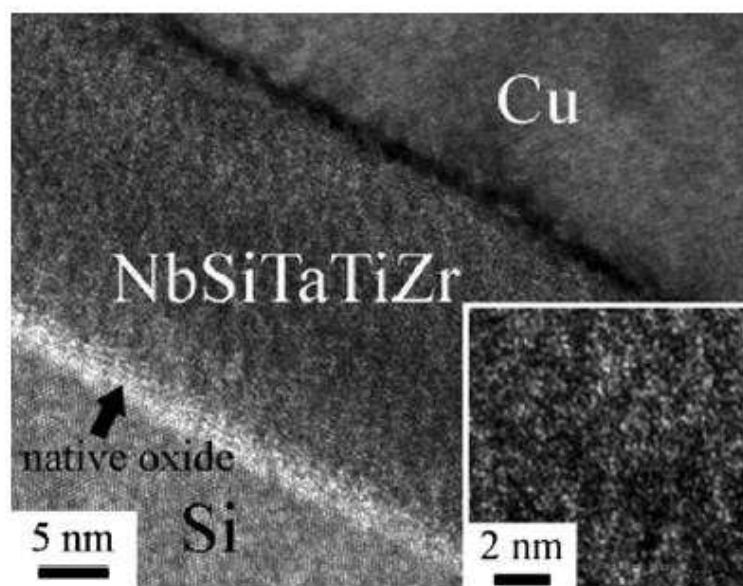
3.3.2 Korozní odolnost

Korozní odolnost některých vysoce-entropických slitin byla testována v roztoku chloridu sodného a kyseliny sírové. V obou případech HEAs vykazovaly lepší odolnost proti důlkové korozi než nerezové oceli 304 SS a 304L SS. Důležitými faktory odolnosti proti korozi jsou kompozice materiálu a mikrostruktura, především množství a distribuce korozivzdorných prvků (Cr, Ni). Většina korozivzdorných vysoce-entropických slitin se skládá z prvků Co, Cr, Fe, Ni [7, 20].

Jednofázová slitina CoCrFeNi s mřížkou FCC v roztoku chloridu sodného má lepší korozní odolnost než konvenční nerezové oceli. Důvodem je vysoký obsah chromu a niklu ve struktuře. Byl zkoumán vliv přídavku mědi na korozní odolnost. Měď ve slitině způsobuje tvorbu interdendritické fáze, která je citlivá na korozi. Lze tedy s jistotou říci, že přídavek mědi snižuje korozní odolnost této slitiny. Podobný vliv jako měď má také přídavek hliníku, který oslabuje korozní odolnost slitiny AlCrFeMnNi. Přídavek hliníku způsobuje vznik fáze s mřížkou BCC, která je citlivá na galvanickou korozi v roztoku NaCl [7, 19].

3.3.3 Difuzní vlastnosti

Jednou z vlastností vysoce-entropických slitin je, že v tuhé fázi probíhá difuze značně pomaleji než u konvenčních slitin. Důvodem je přítomnost různých prvků ve struktuře. Tato vlastnost lze využít k přípravě difuzně odolných bariér. Jednou ze slitin, která je využívána právě jako difuzní bariéra v mikroelektronických zařízeních, je slitina NbSiTaTiZr. Tato slitina odděluje od sebe dvě součásti z mědi a křemíku. Pokud by zde nebyla ochranná bariéra, došlo by k difuzi z jednoho materiálu do druhého a došlo by k degradaci celého zařízení. Ochranná bariéra má tloušťku přibližně 20 nm [1].



Obr. 3.14 Fotografie difuzní bariéry z vysoce-entropické slitiny NbSiTaTiZr [2].

3.3.4 Odolnost proti ozáření

Vysoceenergetické záření způsobuje v materiálu posuny atomů a nárůst teploty ve velmi malém objemu. Může tedy docházet k lokálnímu tavení nebo rekrystalizaci struktury působením záření. Prozatím probíhají pouze spekulace, zda by mohly vysoce-entropické slitiny lépe odolávat tomuto druhu záření než konvenční slitiny. První počítačové simulace systému Hf-Nb-Zr ukazují vysokou odolnost proti ozáření, což by mohlo znamenat nalezení HEAs pro nukleární aplikace [1, 21].

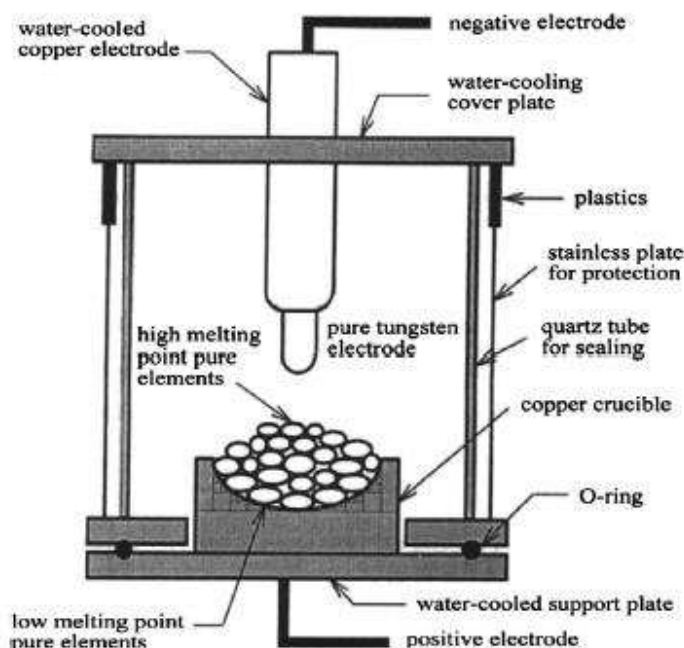
3.4 Výroba vysoce-entropických slitin

HEAs lze připravovat pomocí několika metod, které lze rozdělit dle toho, v jakém stavu se výchozí materiál nachází. Jedná se o metody přípravy z kapalně, pevně či plynně fáze. Speciální metody přípravy, jako jsou elektrochemické metody, jsou prozatím málo prozkoumanou metodou přípravy povlaku z vysoce-entropických slitin. HEAs mohou být vyráběny ve formě objemových odlitků, objemových slinutých prášků nebo ve formě tenkých

filmů na základním substrátu. Mezi metody přípravy z kapalné fáze, tedy z taveniny, patří tavení pomocí elektrického oblouku nebo indukčního ohřevu. K přípravě povlaku z HEAs na substrátu se využívá plazmového nástřiku nebo laserového navařování. K přípravě z pevné fáze se používá metod práškové metalurgie, konkrétně mechanického legování. Po průběhu mechanického legování je práškový materiál konsolidován do hutného objemového tělesa. Z plynné fáze lze vytvářet povlaky z HEAs pomocí metody magnetronového naprašování z dané vysoce-entropické slitiny. Dále lze vytvářet povlaky pomocí elektrochemické depozice [1,8].

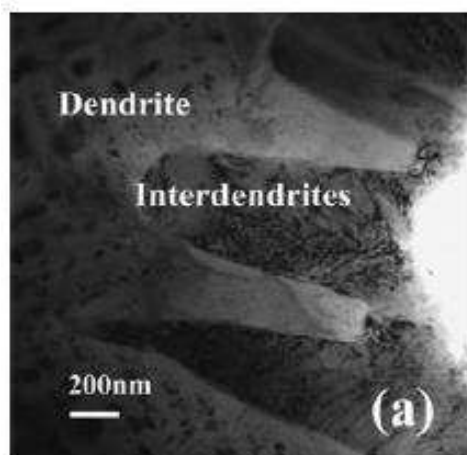
3.4.1 Příprava z kapalné fáze

Nejčastější metodou přípravy HEAs z kapalné fáze je metoda tavení pomocí elektrického oblouku. K roztavení materiálu se využívá vysoké teploty při hoření wolframové elektrody, tato teplota může dosahovat až 3000 °C. Teplota je regulována elektrickým proudem procházejícím elektrickým obloukem. Výhodou je, že působení takto vysoké teploty dokáže roztavit všechny kovy, ze kterých se vysoce-entropické slitiny připravují. Bohužel se touto metodou nedají připravit HEAs, které jsou složeny z prvků s nízkým bodem tání (Mg, Zn, Mn). Při působení elektrického oblouku by došlo k jejich vypařování. Pro tyto slitiny je výhodnější výroba pomocí indukčního ohřevu. Na Obr. 3.15 je zobrazeno schéma pece pro tavení elektrickým obloukem [1,3].



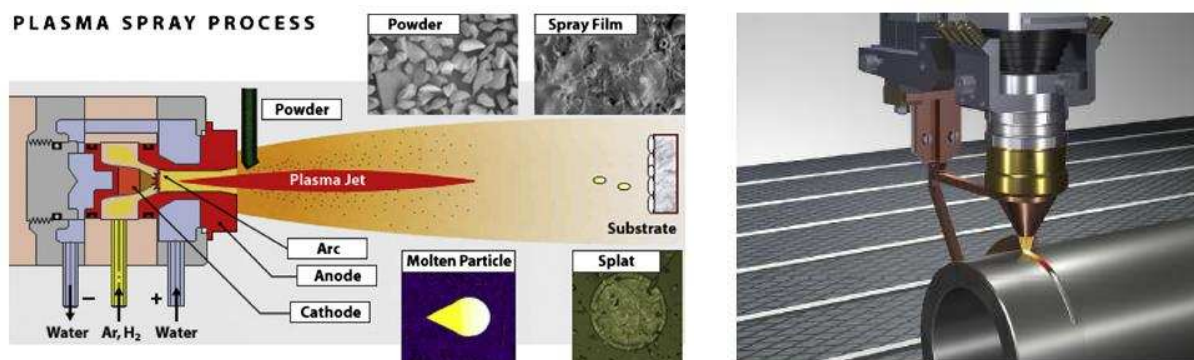
Obr. 3.15 Schéma pece pro tavení pomocí elektrického oblouku [3].

Při pomalém chladnutí materiálu dochází ke vzniku heterogenní struktury. Tento fakt je způsoben rozdílným mechanismem segregace při tuhnutí, kdy dochází k dendritické i interdendritické segregaci. Dochází tak ke vzniku dvou rozdílných fází v materiálu (viz Obr. 3.16). Ukázalo se, že při vyšší rychlosti ochlazování je potlačen vznik sekundární fáze a vzniká pouze jedna dominantní fáze. Nedochází tedy k vytvoření sekundární fáze, což vede ke vzniku homogenní mikrostruktury [1].



Obr. 3.16 Mikrostruktura odlitku při pomalém tuhnutí [3].

Pomocí přípravy z kapalně fáze lze vytvářet z HEAs také funkční povlaky, které zvyšují korozní odolnost, oxidační odolnost a odolnost proti opotřebení. Povlaky se nejčastěji připravují pomocí metod žárových nástřiků. Výchozí materiál je roztaven pomocí přivedeného tepla na malé kapičky, které jsou urychlovány proudem plynu na připravený substrát. Při dopadu na povrch dojde ke zploštění částic a rychlému tuhnutí (viz Obr. 3.17). Proces tuhnutí je velice rychlý, tudíž dochází ke vzniku jednofázové struktury a nedochází k precipitaci sekundárních fází. Povlaky se dají vytvářet i pomocí laserového navařování. Technologie je podobná žárovým nástřikům. Zdrojem energie k natavení výchozího materiálu je fokusovaný laserový paprsek. Paprsek natavuje i malou vrstvu substrátu, tudíž dochází k metalurgické vazbě mezi nanášeným povlakem a substrátem. Výhodou je menší vznik trhlin a deformací na rozhraní povlak – základní materiál [1,3].



Obr. 3.17 Schéma plazmového žárového nástřiku (vlevo) a laserového navařování (vpravo) [3].

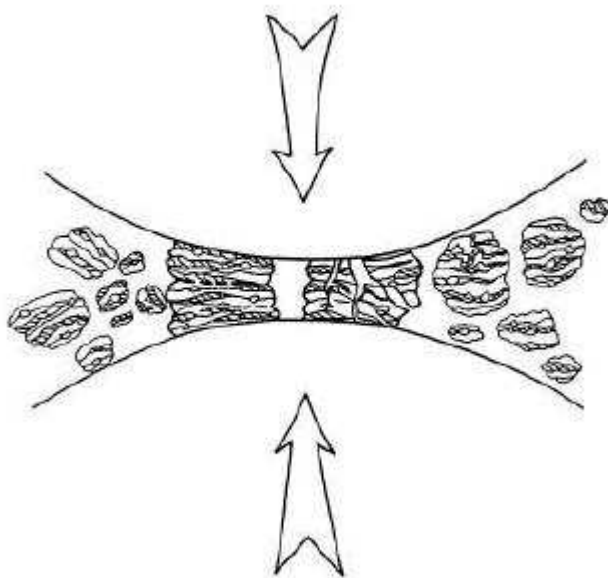
3.4.2 Příprava z tuhé fáze – Mechanické legování

Mechanické legování je jednou z disciplín práškové metalurgie. Jedná se o metodu přípravy slitin v tuhém stavu. Při procesu dochází ke smíchání jednotlivých práškových komponent v požadovaném poměru. Výchozími materiály mohou být čisté atomární prášky nebo už předlegované směsi. Namíchaná směs se poté vloží do mlecí nádoby s mlecím médiem (nejčastěji ocelové koule). Následně dochází k samotnému mletí, kdy při daných otáčkách

dochází k interakci mlecích koulí pokrytých práškovou směsí. Mletí probíhá do té doby, dokud není dosaženo rovnovážného stavu a složení každé mleté částice odpovídá poměru prvků ve směsi, která byla na začátku dána do mlecí nádoby. Poté je prášek zkonsolidován do požadovaného tvaru a tepelně zpracován. Nejdůležitějšími parametry při mletí je kvalita výchozího prášku, typ mlýnu a podmínky při mletí (rychlost, atmosféra, teplota). Tato technologie pro výrobu ocelí zpevněné oxidickou disperzí (ODS oceli) byla vyvinuta Benjaminem [2, 5].

Princip mechanického legování

Jedná se o proces vysoce-energetického mletí výchozí práškové směsi, při kterém dochází k difuzi mezi jednotlivými komponentami v tuhém stavu a zapříčiňuje vznik homogenní práškové slitiny. Při mechanickém legování dochází k neustálým vysokoenergetickým srážkám koulí, mezi kterými je zachycen mletý prášek. Při srážce koulí jsou práškové částice zplošťovány, spojovány studenými svary, drceny a následně opět spojovány (viz Obr. 3.18). Při kontaktu mlecích koulí dojde k plastické deformaci částic. Při opakovaných srážkách koulí dojde k nárůstu tvrdosti částic vlivem vyčerpání jejich plastické kapacity. To má za následek vznik nových povrchů, které usnadňují další spojování částic. Zpočátku procesu převládá spojování částic a vznikají aglomeráty s lamelární strukturou. S další deformací aglomeráty tvrdnou, praskají a rozpadají se a velikost částic tedy klesá. V této periodě převládá drcení částic nad spojováním částic. Při dalším působení mlecích koulí je struktura zjemňována a dochází ke zmenšování mezilamelární vzdálenosti jednotlivých komponent tvořících slitinu. V průběhu mechanického legování dochází ke značným deformacím uvnitř částic. Vznikají krystalové poruchy, např. vakance, dislokace nebo vrstevné chyby. Poruchy krystalové mřížky usnadňují difuzi prvků, které jsou rozpuštěny v matrici. To napomáhá k legování mezi základními prvky, tedy na atomové úrovni [4,5].

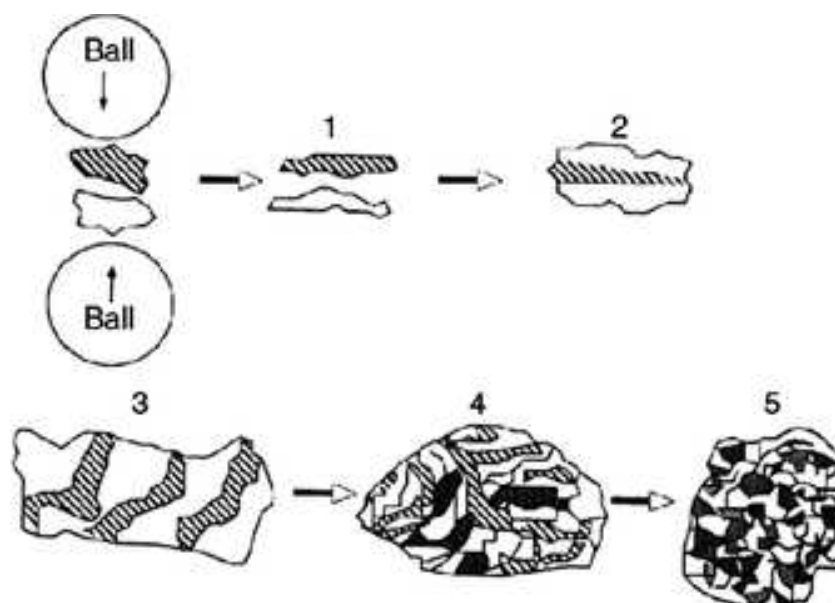


Obr. 3.18 Schéma působení mlecích koulí na práškovou směs [4].

Po určitém čase působení koulí dochází k rovnovážnému stavu mezi spojováním částic a jejich rozpadem. Spojování částic vede k růstu velikosti částic, kdežto rozpad částic vede ke zmenšování částic. V této periodě obsahuje každá částice prvky ve stejném poměru jako ve vstupní práškové směsi. Mechanismy mechanického legování jsou silně závislé na vlastnostech jednotlivých komponent, ze kterých se skládá výchozí prášková směs. Podle vlastností komponent lze rozdělit mechanismus legování na systém tvárný – tvárný, tvárný – křehký, křehký – křehký [4, 5].

Systém tvárný – tvárný

Pro mechanické legování je nejvýhodnější použít tvárné komponenty, jelikož dochází k jejich neustálému spojování a následnému praskání. Svaření za studena, tedy spojování, není možné, pokud nejsou přítomny částice tvárného charakteru. V průběhu legování se obalí mlecí médium prachovými částicemi o tloušťce 1-2 částic. Tato vrstva chrání koule proti opotřebení a případné kontaminaci prášku. Při kolizi mezi koulemi se prášek svařuje za studena a tvoří se lamelární struktura (viz Obr. 3.19). Při dalším působení koulí se mezilamelární vzdálenost neustále zmenšuje, částice tvrdnou a praskají. V dalším stádiu dochází k legování až na atomové úrovni a vznikají tuhé roztoky, intermetalické či amorfní fáze. Pokud lze prášek snadno odstranit z povrchu koulí, je to důkaz, že proces mechanického legování je u konce. Výsledkem je homogenní struktura každé částice práškové směsi [4].

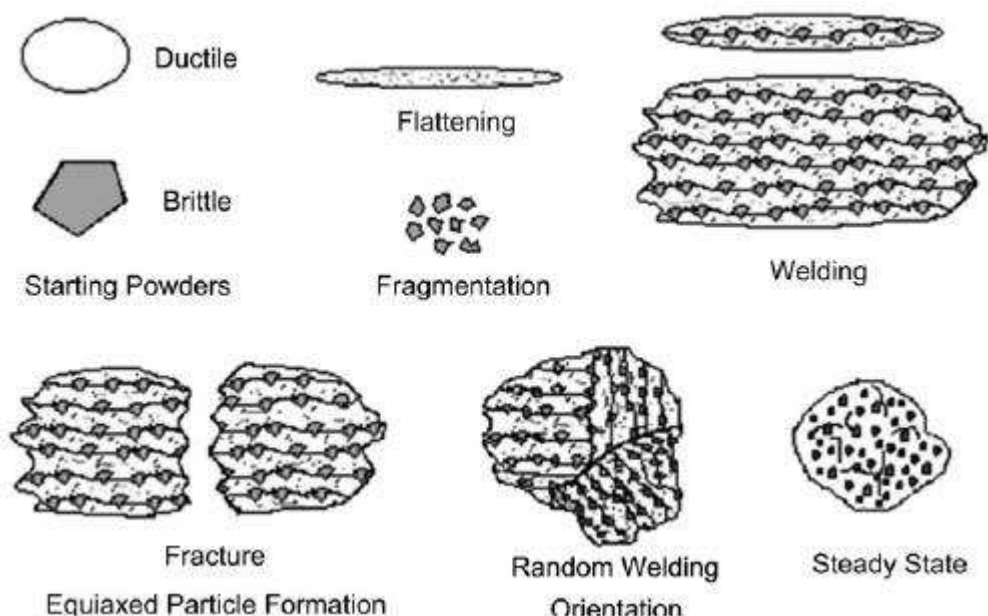


Obr. 3.19 Schéma vzniku lamelární struktury systému tvárný – tvárný materiál [12].

Systém tvárný – křehký

Typickým příkladem systému tvárný – křehký jsou ODS oceli. Oxidické částice zastupují křehkou část, tvárnou část zastupuje kovová matrice. Na začátku mletí jsou tvárné částice neustále zplošťovány a křehké částice drceny (viz Obr. 3.20). V dalším průběhu jsou křehké fragmenty zachycovány tvárnou maticí a zaujímají prostor mezi lamelami. Při dalším

působení koulí je mezilamelární vzdálenost neustále zmenšována a křehké částice jsou dispergovány. Důležitým faktorem je rozpustnost křehkých částic v tuhém stavu. Pokud jsou částice rozpustné v matrici, nedojde k oxidickému disperznímu zpevnění [4].



Obr. 3.20 Schéma průběhu mechanického legování systému tvárný – křehký materiál [13].

Systém křehký – křehký

Nepřítomnost tvárné složky v systému neumožňuje spojování částic, a tudíž mechanické legování neprobíhá. Ukázalo se však, že mletí dvou křehkých složek umožňuje vznik homogenní struktury a legování. Při působení koulí jsou částice neustále drceny, při určité velikosti, kdy už nedochází k jejich zmenšování, se chovají jako částice tvárné. Tato kritická hodnota velikosti částic se nazývá limit rozmělnování a je závislá na druhu použitého prášku. V průběhu mletí je tvrdší složka drcena a pohlcena měkčí komponentou. Tento proces není řízený difuzí v tuhém stavu, jako u dvou předešlých systémů. K přesunu materiálu dochází díky plastické deformaci, povrchové deformaci nebo přítomnosti defektů v objemu částice [4].

Faktory ovlivňující průběh mechanického legování

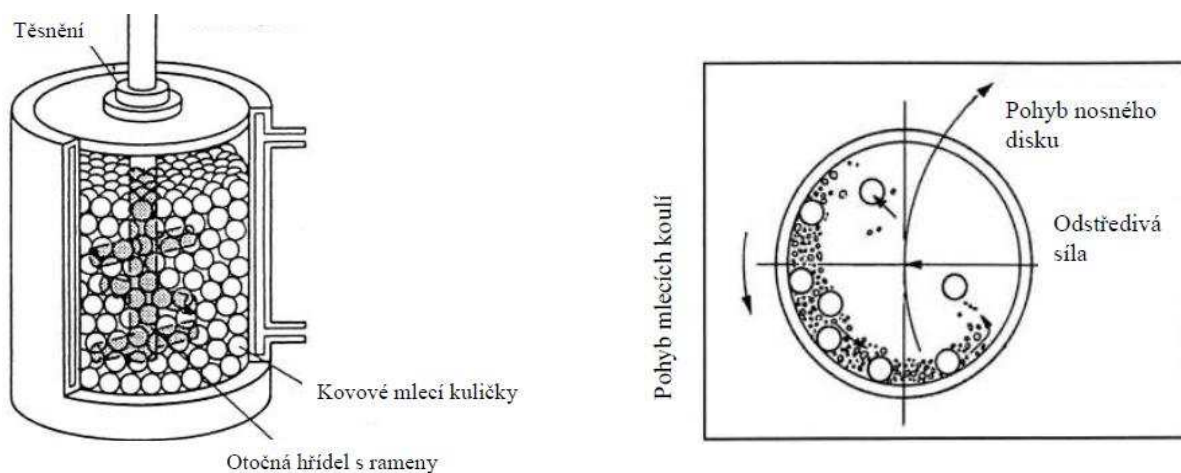
Při přípravě homogenního materiálu pomocí mechanického legování existuje řada faktorů, které ovlivňují jak samotný proces, tak i zároveň kvalitu a množství výsledného práškového produktu. Při řízení procesu je nutné vzít v úvahu veškeré možnosti, které mohou ovlivnit kvalitu a množství produktu. Mezi hlavní faktory patří především:

- typ mlecího mlýnu,
- mlecí nádoba,
- mlecí médium,

- mlecí rychlost,
- mlecí čas,
- mlecí atmosféra,
- hmotnostní poměr prášku a mlecího média (BPR) [4, 5].

Typ mlecího mlýnu

Druhy mlecích mlýnů se liší pouze v konstrukci, v pohybu mlecí misky nebo ve velikosti. Pro laboratorní účely se používají vesměs mlýny typu SPEX nebo planetové mlýny. U planetových mlýnů zajišťuje pohyb koulí odstředivá síla. Tyto mlýny jsou schopny pojmout pouze několik desítek až stovek gramů práškové směsi. Mlecí nádoba je uchycena na nosném disku a otáčí se kolem své osy a zároveň obíhá střed mlýnu, koná tak planetový pohyb (viz Obr. 3.21). K mechanickému legování dochází vlivem tření mezi koulemi a stěnou nádoby. Při změně směru odstředivých sil dochází k dopadu koulí na stěnu nádoby a dochází k dalšímu efektu mechanického legování. Pro průmyslové využití práškové metalurgie se používají komerční bubnové mlýny, které pojmu až 1200 kg materiálu. Posledním typem je mlýn nesoucí název atritor, který se odlišuje svou konstrukcí od ostatních mlýnů. Je složen z vertikálního bubnu, ve kterém se otáčí hřídel s rameny. Atritor je schopen zpracovat až 40 kg práškového materiálu [4].



Obr. 3.21 Schémata atritoru (vlevo) a planetového mlýnu (vlevo) [4].

Mlecí nádoba

Mlecí nádoba musí být vyrobena z materiálu, který bude odolávat nárazům mlecích koulí. Musí vykazovat vhodnou tvrdost, odolnost proti otěru, opotřebení a korozi. Pokud dojde například k odloupenutí nebo uštípnutí materiálu z nádoby, dojde ke kontaminaci nebo změně chemické rovnováhy práškové směsi. Materiály vhodné pro výrobu jsou nástrojové ocele, chromové ocele, nerezové ocele, slinovaný korund, silikon nitrid a další [4].

Mlecí médium

Mlecí média se vyrábí ze stejných materiálů jako mlecí nádoby (nástrojové ocele, chromové ocele, nerezové ocele, slinovaný korund, silikon nitrid a další). Obecně platí, že mlecí nádoba, mlecí médium a mletý materiál by měly mít podobné chemické složení, aby se

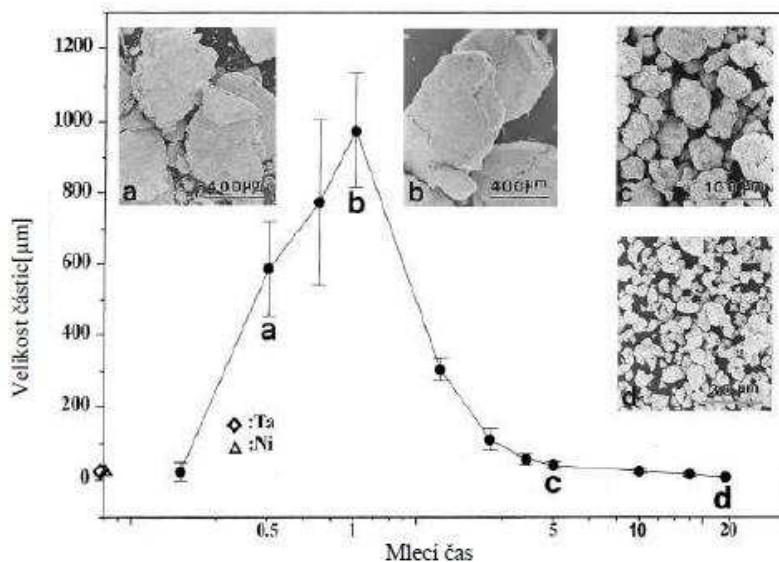
předcházelo případné kontaminaci prášku. Velikost mlecích koulí musí být vždy větší než velikost částic prášku. Zároveň platí, že čím větší koule jsou použity při mletí, tím větší je nárazová síla, která působí na částice a legování je efektivnější. Při použití koulí různých velikostí může docházet k mnohem více interakcím a mechanické legování probíhá efektivněji. Jsou-li do mlecí nádoby vloženy koule různých velikostí, které nekonají stejné trajektorie při pohybu mlýnu, dochází v průběhu mlecího procesu k více srážkám než u mletí s jednotnou velikostí koulí [5].

Mlecí rychlost

Mlecí rychlost musí být zvolena s ohledem na konstrukci mlýnu. Pokud bude rychlost planetového mlýnu vyšší, než je přípustné, koule budou přitlačovány na stěnu nádoby a nebude docházet k jejich interakci. Je nutné zvolit optimální rychlost, aby docházelo ke srážkám koulí. Zároveň při vyšších rychlostech dochází k zahřívání celého systému vlivem tření koulí a nádoby. Vlivem vyšší teploty může sice docházet k rychlejší difuzi a legování, ale může docházet i ke vzniku nežádoucích metastabilních fází. Rychlost je nutné zvolit optimálně vzhledem k celému procesu mletí. Vysoká rychlost mletí proto automaticky neznamená lepší efektivitu procesu [5].

Mlecí čas

Mlecí čas má významný vliv na mikrostrukturu, ale i na velikost a distribuci velikosti částic (viz Obr. 3.22). Pokud je mlecí čas příliš krátký, nedochází ke vzniku homogenního materiálu. Naopak, pokud bude mletí příliš dlouhé, může dojít k výrazné kontaminaci. Proto se volí optimální mlecí čas, kdy dochází k rovnováze mezi svařováním za studena a rozpadem částic. V tom případě je zajištěna úzká distribuce částic a homogenní struktura [4, 5].



Obr. 3.22 Graf závislosti velikosti částic na době mletí práškového materiálu [4].

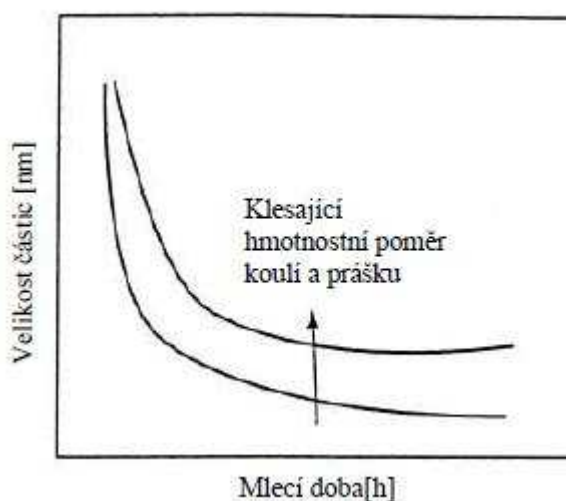
Mlecí atmosféra

Při mletí se nejčastěji používá ochranná atmosféra (technické vakuum, inertní plyn) z důvodu zabránění kontaminace a ochrany prášku před jeho nežádoucí oxidací. Mletí nemusí

probíhat jen v suchém režimu, ale může být přidána i vhodná kapalina moderující výše popsany proces spojování a rozpadu mletých částic. K vytvoření požadovaných fází se mohou používat různé druhy mlecích atmosfér. Pro vytvoření nitridů se používá atmosféra skládající se z amoniaku či dusíku. Při použití vzduchu vznikají ve struktuře oxidy [4].

Hmotnostní poměr koulí a prášku (BPR)

Poměr mezi hmotnostmi mlecího média a výchozího prášku je velmi důležitý, jelikož má podstatný vliv na délku mletí (viz Obr. 3.23). Hodnoty BPR (ball-to-powder ratio) se pohybují od 1:1 do 220:1. Ukázalo se, že se stoupajícím hmotnostním poměrem koulí a prášku se zkracuje doba mletí. Při vysokém poměru dochází k častějším kolizím a je předáváno více energie při srážkách. Čím větší je kapacita mlýnu, tím větší jsou hmotnostní poměry [4].



Obr. 3.23 Graf závislosti velikosti částic na mlecí době při různém hmotnostním poměru koulí a prášku [4].

3.4.3 Metody zhutňování práškového materiálu

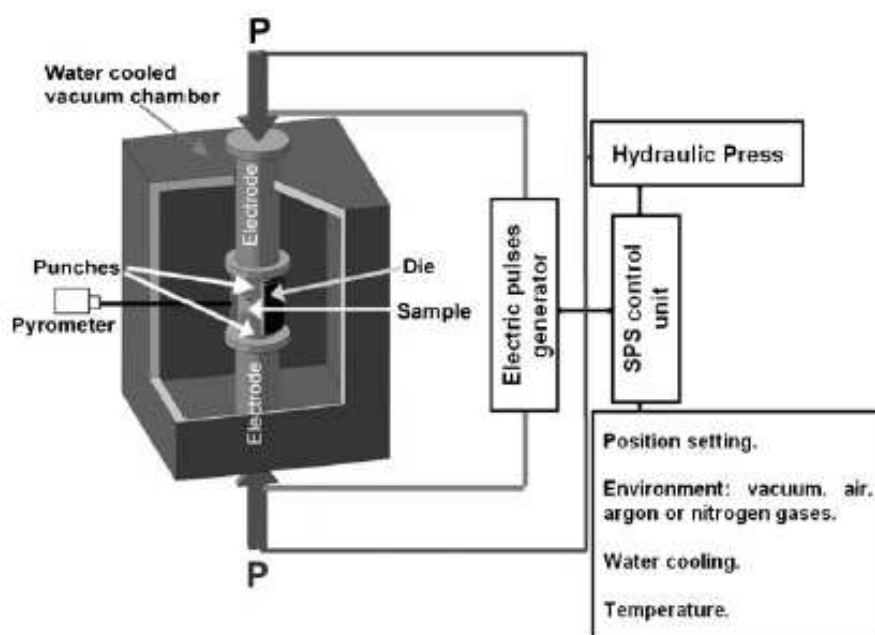
Práškový materiál připraven metodou mechanického legování lze zkonsolidovat do hutného tělesa o požadovaných rozměrech a vlastnostech. Metody zhutňování využívají vysokého tlaku, vysoké teploty, chemických procesů či elektrického pole k výrobě hutného materiálu. Při tomto procesu dochází ke zvýšení pevnosti a snížení pórovitosti materiálu. Snahou je získání materiálu s vysokou hustotou, homogenní strukturou a malou velikostí zrna, aby byly zachovány především požadované mechanické vlastnosti. Při slinování je práškový materiál převeden do konsolidovaného stavu bez dosažení teploty tavení prostřednictvím difuzních pochodů. Pokud dochází ke slinování vícesložkového systému, je v případě vysoce-entropických slitin slinovací teplota blízká teplotě tání komponenty s nejnižší teplotou tání [15].

Spark plasma sintering (SPS)

Spark plasma sintering (SPS) je jednou z nekonvenčních metod slinování materiálu. Metoda využívá ke slinování vzájemné působení tlaku a plazmatu o vysoké teplotě. Plazma je vytvářeno pomocí jiskrového výboje mezi částicemi a pomocí pulzního proudu. Vzniká tak malá oblast, která je ohřátá na vysokou teplotu.

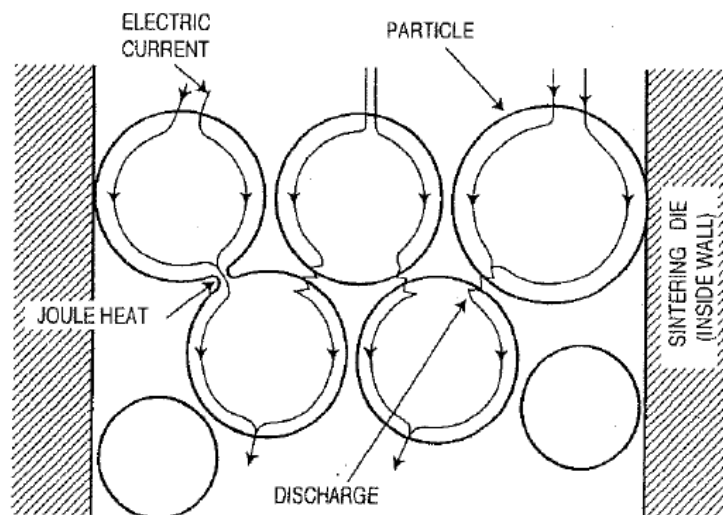
Oproti klasickým metodám slinování (lisování za tepla, izostatické lisování za tepla) má řadu výhod. Slinování probíhá po relativně krátkou dobu, od 2 do 25 minut. Zároveň se jedná o nízkoteplotní metodu slinování, jelikož probíhá v rozmezí teplot od 200 do 2400 °C, což je zhruba o 400 °C méně než u výše zmiňovaných dvou metod. Zároveň má tato metoda vysokou účinnost přenosu tepla. Teplo je vytvářeno pouze průchodem pulzního proudu skrz slinovaný materiál. Další výhodou je nepřítomnost topných těles pro dosažení slinovací teploty. Působení tlaku při slinování způsobuje lepší plastický tok materiálu a tím je celý tento proces urychlen.

Zařízení pro SPS je vybaveno vertikálním jednoosým tlakovým mechanismem, generátorem elektrických stejnosměrných pulzů, speciálně tvarovanými elektrodami chlazených vodou, řídicí jednotkou pro vodní chlazení, mechanismem pro kontrolu ochranné atmosféry (vakuum, vzduch, argon) a měřicími přístroji pro zjištění teploty, pozice vzorku a tlaku v komoře (viz Obr. 3.24) [6].



Obr. 3.24 Schéma zařízení pro SPS [9].

Pulzní proud procházející práškovým materiálem způsobí v mezerách mezi částicemi jiskrový výboj. Díky tomuto výboji dojde ke vzniku vysoké teploty mezi částicemi (až několik tisíc stupňů Celsia). Působením vysoké teploty dojde k natavení práškového materiálu a vznikají krčky mezi jednotlivými částicemi. Zároveň vysoká teplota způsobí odstranění nečistot a adsorbovaného plynu uchyceného v mezerách mezi částicemi (viz Obr. 3. 25).



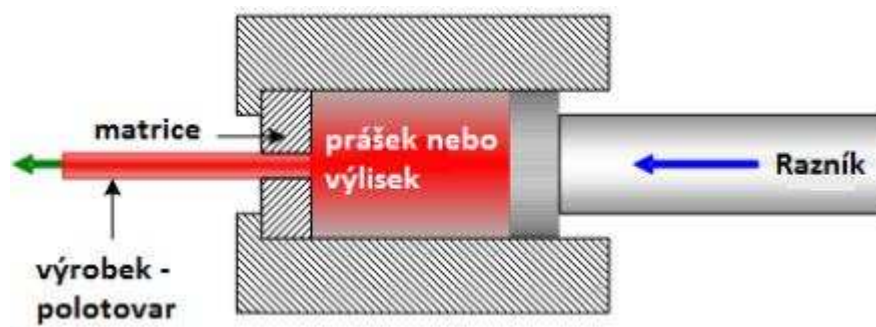
Obr. 3.25 Schéma průchodu proudu práškovým materiálem [6].

Slinovaný materiál je umístěn v komoře v grafitové formě. Za působení tlaku a teploty (jiskrový výboj) dochází k jeho rovnoměrnému zhutnění, homogenizaci. K přesunu materiálu dochází v makrometrickém i mikrometrickém měřítku. Metoda umožňuje snadné řízení růstu zrn a mikrostruktury. Vlivem nižších teplot nedochází k hrubnutí zrna materiálu. Díky vysoké teplotě na povrchu částic prášku dochází k vysokorychlostní difuzi v práškovém materiálu a homogenizaci struktury [6].

Pomocí metody SPS lze slinovat nepřeberné množství práškových materiálů. Slinují se i materiály, které nejdu slinovat pomocí klasických metod slinování (např. pokročilé keramiky – nitridy, boridy, karbidy). Pomocí této metody se také slinují materiály bez pojiva, což eliminuje potřebu složitého odstraňování pojiv ze slinovaného materiálu. Uplatnění nachází zejména u nanokrystalických materiálů s velkým měrným povrchem. Výsledkem slinování je tedy velice kvalitní materiál s homogenní strukturou o vysoké hustotě [6, 9].

Protlačování (extruze)

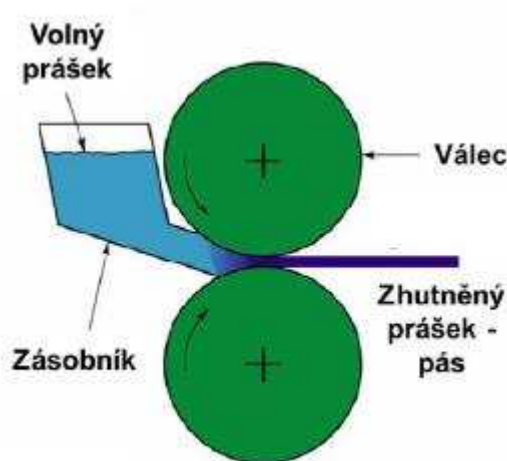
Protlačování je jednou z metod výroby dlouhých výlisků z kovových prášků. Zhutňování může probíhat při pokojové i zvýšené teplotě. Před lisováním je kovový prášek smíchán s tzv. plastifikátorem (organická látka – vosk, pryskyřice). Vytváří se těstovitá hmota, která je vhodná k dalšímu tvarování. Před samotným protlačováním je plastifikátor odstraněn. Kovový prášek je následně lisován za vysokého tlaku skrz otvor do tvaru tyčí nebo trubek, dochází tak ke značné redukci průřezu materiálu a samotnému procesu zhutňování. Pomocí této metody lze vytvářet kompaktní tělesa s vysokou hustotou. Zpracovávané materiály mohou být rychlořezné oceli nebo superslitiny, u kterých se dosahuje velmi nízké porozity. Dále se slinují i slinuté karbidy, technické keramiky či ODS oceli. Formy, které drží tvar výlisku během procesu zoxiduují, takže se odloupnou nebo odstraní pomocí moření [15]. Zařízení je schematicky znázorněno na Obr 3.26.



Obr. 3.26 Schématické znázornění stroje na protlačování [15].

Válcování prášku

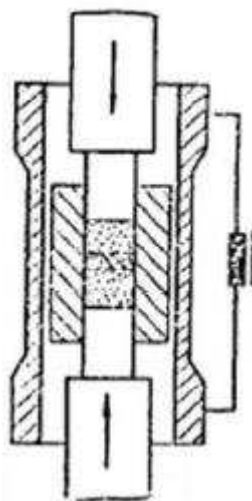
Při válcování je práškový materiál sypán mezi dva válce (viz Obr. 3.27). Při tření mezi protisobě se otáčejícími válci a práškem dochází ke zhutňování materiálu. Nejvyšší tlak je dosažen v nejužším bodě mezi válci, tlak tedy vzrůstá zvolna při pohybu prášku směrem ke středu válců. Metodou válcování lze připravovat pouze tenké pásy kompaktního materiálu. Velkou nevýhodou je pomalá rychlost válcování. Technologie válcování prášků se používá k výrobě pásů z těžce tvářitelných materiálů. Typickým příkladem jsou slitiny Al-Ni-Co nebo Cu-Ti se speciálními elektrickými a magnetickými vlastnostmi. Dále se vyrábí bimetalické, trimetalické nebo povlakované pásy [15].



Obr. 3.27 Náčrt zařízení pro válcování prášku [15].

Lisování za tepla

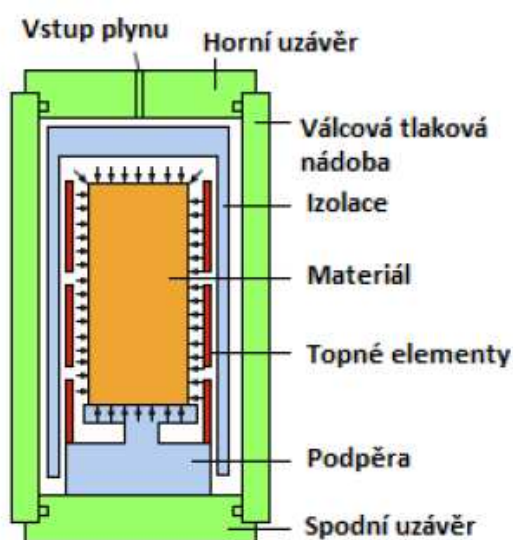
Jedná se o klasickou konvenční metodu lisování při zvýšené teplotě a tlaku. Při lisování probíhají procesy slinování a formování do požadovaného tvaru. Sypký práškový materiál je vložen do formy. Teplota procesu může dosahovat až 2500 °C. Samotný průběh probíhá v ochranné atmosféře, aby se zamezilo oxidaci materiálu. Při procesu lze kontrolovat mikrostrukturu pomocí změny teploty a tlaku. Díky použití mechanického tlaku se doba zhutňování zkracuje a dosahuje se větší hustoty materiálu s menší velikostí zrna. Zhutňují se všelijaké kovové i nekovové práškové materiály [15]. Zařízení pro lisování za tepla je schématicky znázorněno na Obr. 3.28.



Obr. 3.28 Schéma zařízení pro lisování za tepla [15].

Izostatické lisování za tepla – Hot isostatic pressing (HIP)

Izostatické lisování za tepla je technologický proces, který využívá ke zhutňování zvýšené teploty a zvýšeného tlaku. Tlak je aplikován pomocí plynu, který působí na vzorek ze všech stran. Teplota dosahuje hodnot až 2200 °C a tlak plynu dosahuje až 300 MPa. Kvůli nižšímu tlaku při procesu je doba lisování delší a může tak docházet k většímu nárůstu zrna. Po dobu procesu je prášek uzavřen do evakuované formy s velmi tenkou tloušťkou stěny. Poté je na formu aplikován tlak plynu, který ji plasticky deformuje a dochází k tvarování a zhutňování prášku. Pomocí technologie HIP lze zpracovávat rychlořezné oceli, titanové slitiny a niklové superslitiny. Mohou se vytvářet velké slinuté součástky s velmi malou porozitou. Oproti ostatním metodám lisování umožňuje tato metoda vysoké využití zpracovaného materiálu. Zařízení pro izostatické lisování za tepla je schematicky znázorněno na Obr. 3.29.

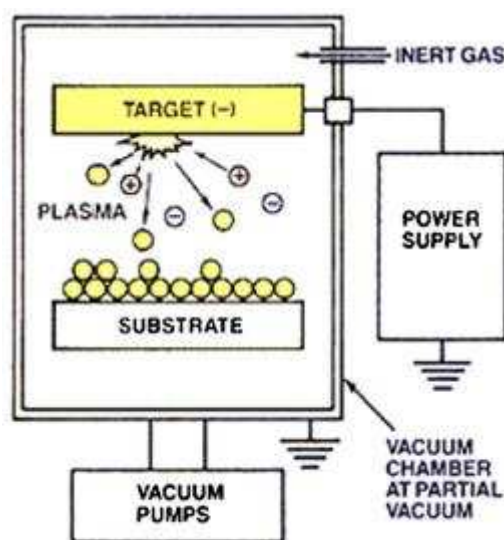


Obr. 3.29 Schéma zařízení pro izostatické lisování za tepla [15].

3.4.4 Příprava z plynné fáze

Pomocí magnetronového naprašování lze vytvářet povlaky a ochranné filmy z vysoce-entropických slitin. Povlaky zlepšují tribologické vlastnosti i životnost substrátu. Úspěšně byly vytvořeny ochranné povlaky ke zlepšení korozní a oxidační odolnosti na ocelích a hliníkových slitinách.

Magnetronové naprašování je jedna ze základních metod přípravy tenkých filmů a povlaků na substrátu pomocí PVD metod. Povlak se vytváří pomocí ukládání atomů a klastrů, které jsou vyráženy z bombardovaného zdrojového terče. Urychlené ionty inertního plynu vyrážejí atomy z terče, atomy dále putují pod účinkem elektromagnetického pole na substrát, kde kondenzují a vytváří tak tenký film (viz Obr. 3.30). Zdroje iontů se vytváří účinkem doutnavého výboje [1].



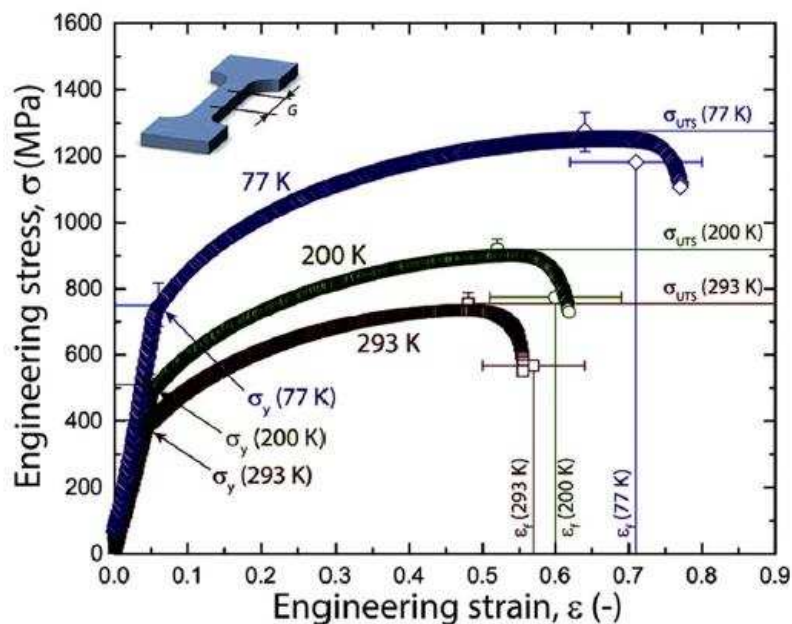
Obr. 3.30 Schéma zařízení pro magnetronové naprašování [2].

3.5 Slitina CoCrFeNiMn

Vysoce-entropická slitina CoCrFeNiMn je jednou z prvních HEAs, která byla vyrobena. Zasloužil se o to britský vědec Brian Cantor v roce 2004. I přes velice komplexní kompozici je slitina tvořena pouze tuhým roztokem s krystalovou mřížkou FCC. Tuhý roztok se skládá z prvků Co, Cr, Fe, Ni, Mn, které jsou zastoupeny ve stejných atomárních poměrech [25, 26].

Slitina vykazuje vyšší pevnost a tažnost při kryogenních teplotách než při pokojové teplotě (viz Obr. 3.31). Důvodem je změna mechanismu deformace při nízkých teplotách. Při pokojové teplotě dochází vlivem plastické deformace ke skluzu dislokací ve skluzových rovinách. Při kryogenních teplotách se deformačním mechanismem stává dvojčatení. Mez skluzu a mez pevnosti jsou tedy silně závislé na teplotě. Při vyšších teplotách však velmi rychle tyto charakteristiky klesají. Slitina má také vysokou lomovou houževnatost $K_{Ic} \sim 220 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ v rozmezí teplot 77–293 K. Elastické chování slitiny v závislosti na teplotě vykazuje téměř lineární průběh se zvyšující se teplotou, podobně jako u čistých kovů nebo konvenčních slitin. Slitina má modul pružnosti $E = 202 \text{ GPa}$ a Poissonův poměr $\nu = 0.261$. Na hodnotu meze skluzu

má také vliv velikost zrna. Čím menší je velikost zrna, tím vyšší je hodnota meze kluzu [25, 27, 31].



Obr. 3.31 Záznam tahové zkoušky slitiny CoCrFeNiMn při teplotách 77 K, 200 K a 293 K [10].

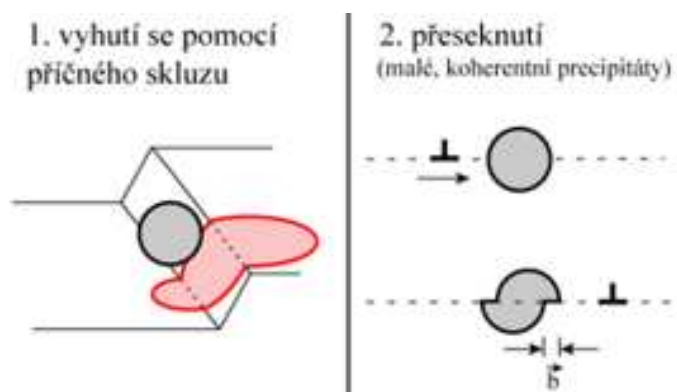
Jak již bylo řečeno, slitina si zachovává dobré vlastnosti i při nízkých teplotách. Na druhou stranu při zvýšených teplotách dochází u slitiny ke ztrátě pevnosti a stability. Při vyšších teplotách a pomalé rychlosti zatížení dochází k precipitaci fází bohatých na Mn a Cr, což oslabuje substituční zpevnění tuhého roztoku a usnadňuje skluz dislokací. Dochází tedy k výraznému snížení pevnosti a teplotní stability za zvýšených teplot. Možností zvýšení pevnosti při vyšších teplotách je přidání teplotně stabilních částic, např. oxidu yttria. Pomocí jemné disperze oxidů v materiálu lze tuto charakteristiku zvýšit [28].

3.6 Zpevnění pomocí oxidické disperze

V dnešní době se vlivu oxidické disperze teplotně stabilních částic využívá u ODS (oxide dispersion strengthened) ocelí, které se vyvíjí pro aplikace v jaderném průmyslu. ODS oceli se vyrábí mechanickým legováním prášku a jeho následným zhutněním. ODS oceli obsahují malé množství (0,25 %) jemně dispergovaných, teplotně stabilních oxidů (nejčastěji oxidy yttria), které zlepšují odolnost proti creepu [29].

Mechanismus zpevnění ODS ocelí je založen na přítomnosti jemně dispergovaných nekoherentních oxidů, které zabraňují pohybu dislokací. Vzhledem k tomu, že jsou částice nekoherentní, může dislokace částice překonat pouze šplhem. Pokud by částice byly koherentní nebo semikoherentní, mohlo by dojít k jejich přeseknutí. Šplh dislokací je více energeticky náročný (typické při vyšších teplotách) než přeseknutí částice (viz Obr 3.32). Lépe tedy zastavuje pohyb dislokací. Dislokace po překonání precipitátu šplhem, může být stále

„přichycena“ rozhraním matrice – částice. Je tedy zapotřebí další energie pro překonání této interakce [30].



Obr. 3.32 Interakce dispergovaného oxidu a dislokace [32].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Vstupní prášky

V rámci této diplomové práce byly připraveny equiatomární vysoce-entropické slitiny na bázi 20 at. % kobaltu, 20 at. % chromu, 20 at. % železa, 20 % at. niklu a 20 at. % manganu pomocí mechanického legování. V prvním případě byla připravena referenční vysoce-entropická slitina CoCrFeNiMn. Následně byly vyrobeny dvě slitiny CoCrFeNiMn zpevněné pomocí oxidické disperze, avšak každá jinou cestou – přímým přidáním oxidů (Y_2O_3) nebo vnitřní oxidací oxidovatelného prvku (Y).

4.1.1 Referenční vysoce-entropická slitina CoCrFeNiMn

Referenční slitina CoCrFeniMn (dále jen HEA) byla připravena smícháním atomárních prášků jednotlivých prvků v daném poměru. Celková hmotnost vsázky byla 100 g. Složení směsi a vlastnosti použitých atomárních prášků jsou uvedeny v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 *Vstupní prášky použité pro výrobu slitiny HEA.*

Prvek	Výrobce	Číslo šarže	Čistota (%)	Velikost částic (μm)	Hmotnost (g)
Co	Sigma Aldrich	266647	99,9	<150	18,54
Cr	Sigma Aldrich	266299	>99	45	19,59
Fe	Sigma Aldrich	12310	>99	<200	19,92
Mn	Sigma Aldrich	266132	>99	45	21,02
Ni	Sigma Aldrich	266981	99,7	<50	20,93

4.1.2 Vysoce-entropická slitina ODS CoCrFeNiMn + Y_2O_3

Slitina ODS CoCrFeNiMn+ Y_2O_3 (dále jen HEA Y_2O_3) zpevněná oxidickou disperzí byla připravena přímým přidáním oxidu yttria do práškové směsi. Ostatní zastoupení prvků je stejné jako u referenční slitiny. Složení směsi a vlastnosti použitých prášků jsou uvedeny v Tab. 4.2.

Tab. 4.2 *Vstupní prášky použité pro výrobu slitiny HEA Y_2O_3 .*

Prvek	Výrobce	Číslo šarže	Čistota (%)	Velikost částic (μm)	Hmotnost (g)
Co	Sigma Aldrich	266647	99,9	<150	18,54
Cr	Sigma Aldrich	266299	>99	45	19,59
Fe	Sigma Aldrich	12310	>99	<200	19,92
Mn	Sigma Aldrich	266132	>99	45	21,02
Ni	Sigma Aldrich	266981	99,7	<50	20,93
Y_2O_3	Sigma Aldrich	205168	99,9	<10	0,25

4.1.3 Vysoce-entropická slitina ODS CoCrFeMnNi + Y-O

Slitina ODS CoCrFeNiMn+Y-O (dále jen HEA Y-O) zpevněná pomocí oxidické disperze vytvořené vnitřní oxidací byla připravena přidáním yttria do práškové směsi. Kyslík byl přidán ve formě předlegovaného Fe prášku, který nahradil část Fe tak, aby vzniklo předpokládané množství oxidických částic (0,25 hm.%). Z důvodu stabilizace oxidických částic bylo do směsi přidáno také malé množství titanu (0,3 hm.%). Ostatní zastoupení prvků je stejné jako u referenční slitiny. Složení směsi a vlastnosti použitých prášků jsou uvedeny v Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Vstupní prášky použité pro výrobu slitiny HEA Y-O.

Prvek	Výrobce	Číslo šarže	Čistota (%)	Velikost částic (μm)	Hmotnost (g)
Co	Sigma Aldrich	266647	99,9	<150	18,54
Cr	Sigma Aldrich	266299	>99	45	19,59
Fe	Sigma Aldrich	12310	>99	<200	16,72
Mn	Sigma Aldrich	266132	>99	45	21,02
Ni	Sigma Aldrich	266981	99,7	<50	20,93
Fe-O	Höganäs	-	-	-	3,2
Y	Sigma Aldrich	261327	99,9	386	0,24
Ti	Sigma Aldrich	268496	99,7	63	0,3

4.2 Výroba vysoce-entropických slitin

Výroba vysoce-entropických slitin metodou práškové metalurgie (mechanické legování) se skládala z několika dílčích kroků. Zaprvé bylo nutné připravit výchozí práškovou směs určenou pro výrobu dané slitiny. Následně proběhlo samotné mechanické legování dané práškové směsi. Nakonec bylo provedeno zhutnění směsi pomocí technologie Spark Plasma Sintering (SPS). Výroba všech tří vysoce-entropických směsí byla stejná.

4.2.1 Příprava práškové směsi

Na úvod bylo nutné připravit výchozí práškovou směs o daném složení. Konkrétní složení práškové směsi pro dané slitiny je uvedeno v kapitole 4.1. Jednotlivé atomární prášky byly navázeny na váze (SI-234, Denver Instrument) a následně smíchány.

4.2.2 Mechanické legování

Prášková směs pro výrobu dané vysoce-entropické slitiny byla vsypána do mlecí nádoby (viz Obr. 4.1). Poté byla mlecí nádoba vzduchotěsně uzavřena. Mlecí nádoba byla vyrobena ze zakalené nástrojové oceli třídy 19 452. Jako mlecí médium byly použity ocelové koule z oceli třídy 14 109 o průměru 25,4 mm. Celkový počet použitých mlecích koulí byl 21. Hmotnostní poměr koulí a prášku (BPR) byl 14:1. Mlecí nádoba byla poté upnuta do unášecího disku planetového mlýnu (Pulverisette P-6, Fritsch) (Obr. 4.2). Mechanické legování probíhalo v technickém vakuu. Před samotným mletím bylo nutné odčerpat vzduch z mlecí nádoby, čehož bylo docíleno pomocí rotační vývěvy VE215N firmy Value. Po odčerpání vzduchu z prostoru mlecí nádoby bylo uskutečněno samotné mechanické legování. Samotný proces mechanického legování trval 24 hodin. V průběhu mletí docházelo k zahřívání mlecí nádoby, z tohoto důvodu bylo mletí po dobu jedné hodiny přerušeno na jednu hodinu. Z počátku mechanického legování

byly otáčky nádoby nižší (250 ot./min), aby došlo především ke zpevnění mletého prášku. Po 3 hodinách mletí byly otáčky navýšeny na 350 ot./mi. Po 24 hodinách mletí bylo mechanické legování dokončeno. Celý proces mechanického legování při výrobě vysoce-entropických slitin je shrnut v Tab 4.4.



Obr. 4.1 Mlecí miska s mlecím médiem.

Tab. 4.4 Parametry mechanického legování vysoce-entropických slitin

Rychlost mletí	Mlecí čas	Počet opakování	Mlecí prostředí
250 ot./min	1 hod mletí	3 x	Technické vakuum
-	1 hod výdrž		
350 ot./min	1 hod mletí	21 x	
-	1 hod výdrž		
	Σ 24 hod mletí		



Obr. 4.2 Planetový mlýn Pulverisette P-6 od firmy Fritsch.

4.2.3 Zhutnění práškové směsi (SPS)

Zhutnění práškové směsi do objemového tělesa bylo provedeno na Ústavu fyziky plazmatu AVČR pomocí technologie Spark Plasma Sintering (SPS, HPD10-SD FCT Systeme GmbH). Tato metoda slinování využívá ke zhutnění vysoké teploty, vysokého tlaku a pulzního výboje. Práškový materiál byl slinován do tvaru disků o průměru 30 mm a výšce 6 mm. Materiál byl zhutněn při teplotě 1150 °C, při tlaku 50 MPa po dobu 5 min. Vzniklé vzorky byly dále použity pro sledování mikrostruktury a testování vybraných mechanických vlastností materiálu.

4.3 Analýza mikrostruktury a vlastností prášků během mechanického legování

V průběhu procesu mechanického legování byly odebrány vzorky prášku po určité době mletí (1 hod, 3 hod, 5 hod, 12 hod, 24 hod). Tyto vzorky následně sloužily k analýze:

- 1) XRD fázová analýza,
- 2) měření mikrotvrdosti práškových částic,
- 3) obrazová analýza SEM, TEM.

Příprava vzorků (výbrusů) z prášku

Pro prvotní analýzu prášků vysoce-entropických slitin byly zhotoveny metalografické výbrusy. Prášky byly zalisovány za tepla prostřednictvím lisu (OPAL 410, ATA) do vodivé pryskyřice s podílem uhlíku (Polyfast, Struers). Metalografické výbrusy byly připraveny klasickými postupy na brusce (Saphir 330, ATA). Z důvodu možnosti vydrolení prášku bylo nutné broušení vzorků s malým přitlakem. V poslední řadě byly vzorky leštěny na brusce (Saphir 320, ATA) s leštícím kotoučem s diamantovou pastou o zrnitosti 1 µm.

XRD fázová analýza

Pro fázovou analýzu vysoce-entropických slitin byla použita rentgenová difrakce (X'pert, PANalytical). Metoda byla použita pouze u vzorků po 24 hod mletí, tedy u konečné práškové směsi po mechanickém legování. Metoda byla použita z důvodu ověření fázového složení prášku po mechanickém legování.

Měření mikrotvrdosti práškových částic

Měření tvrdosti prášku bylo provedeno na metalografických výbrusech pomocí instrumentovaného tvrdoměru (ZWICK Z2.5) s tvrdoměrnou hlavou (ZHU 0.2, Zwick/Roell) (viz Obr. 4.3). Mikrotvrdost byla měřena podle Vickerse HV 0,1. U každého vzorku bylo provedeno alespoň 10 platných měření mikrotvrdosti prášku.



Obr. 4.3 Tvrdoměr ZWICK Z2.5 s tvrdoměrnou hlavou ZHU 0.2 od firmy Zwick/Roell.

Obrazová analýza SEM, TEM

Mikrostruktura vysoce-entropických slitin byla detailně zkoumána pomocí elektronové mikroskopie – Lyra 3 XMU FEG (Tescan, ČR) s EDS detektorem X-Max80 (Oxford Instruments).

4.4 Analýza mikrostruktury a mechanických vlastností slitiny (objemové těleso)

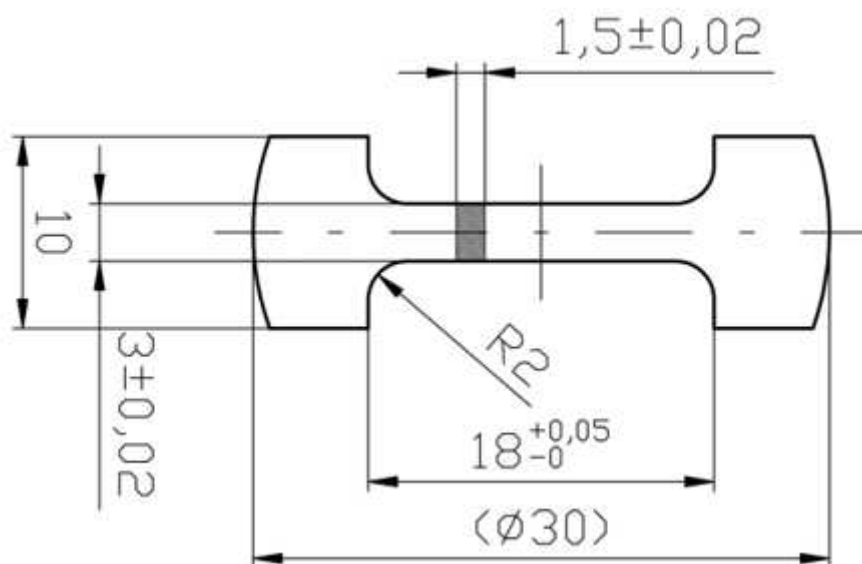
Vzorky slinutého materiálu ve tvaru disků (průměr 30 mm, výška 6 mm) bylo nejprve nutné očistit od grafitové formy z SPS. Vlivem vyšší teploty při slinování mohlo dojít k nauhličení povrchu disku a odbroušení zbytků formy bylo nezbytně nutné. Z disků byly elektrojiskrovým obráběním vyrobeny ploché tahové tyče pro zkoušku jednoosým tahem (výkres vzorku viz. Obr. 4.4). Zbytky materiálu nebo přetržená tahová tělesa byly využity pro chemickou a strukturní analýzu, případně měření tvrdosti. Příprava metalografických výbrusů objemových těles pro měření tvrdosti, elektronovou mikroskopii a obrazovou analýzu byla stejná jako v případě přípravy výbrusů prášků. Na vzorcích z hutných těles byly následně provedeny analýzy:

- 1) XRD fázová analýza,
- 2) měření tvrdosti,
- 3) obrazová analýza SEM, TEM,
- 4) tahová zkouška,
- 5) creepová zkouška.

Metodiky analýzy XRD, měření tvrdosti a obrazové analýzy byly provedeny stejně jako v případě analýzy prášků popsanych výše.

Tahová zkouška

Tahová zkouška byla provedena podle normy ČSN EN 10002-1 pomocí zkušebního stroje (Z050, Zwick/Roell). Zkoušky byly provedeny do přetrhnutí zkušební tělesa. Zkušební tělesa byla upnuta do čelistí stroje ve směru osy zatížení. Tahové zkoušky byly provedeny při pokojové teplotě a teplotě 800°C.



Obr. 4.4 Zkušební těleso pro zkoušku jednoosým tahem.

Creepová zkouška

Creepové testy byly provedeny za teploty 800 °C za použití jednoosého tlaku 10–30 MPa. Test byl proveden s postupným přitěžováním, jakmile došlo k ustálenému tečení při nižším zatížení. Válcové vzorky $\phi 5 \times 12$ mm (d \times h) byly vyrobeny elektrojiskrovým řezáním a následně byl jejich povrch upraven strojním broušením. Test byl proveden na pákovém creepovém stroji zkonstruovaném na ÚFM AVČR a rychlost ustáleného creepu a creepový napěťový exponent byly vyhodnoceny pomocí software CRTES1 (ÚFM AVČR) creep resistance.

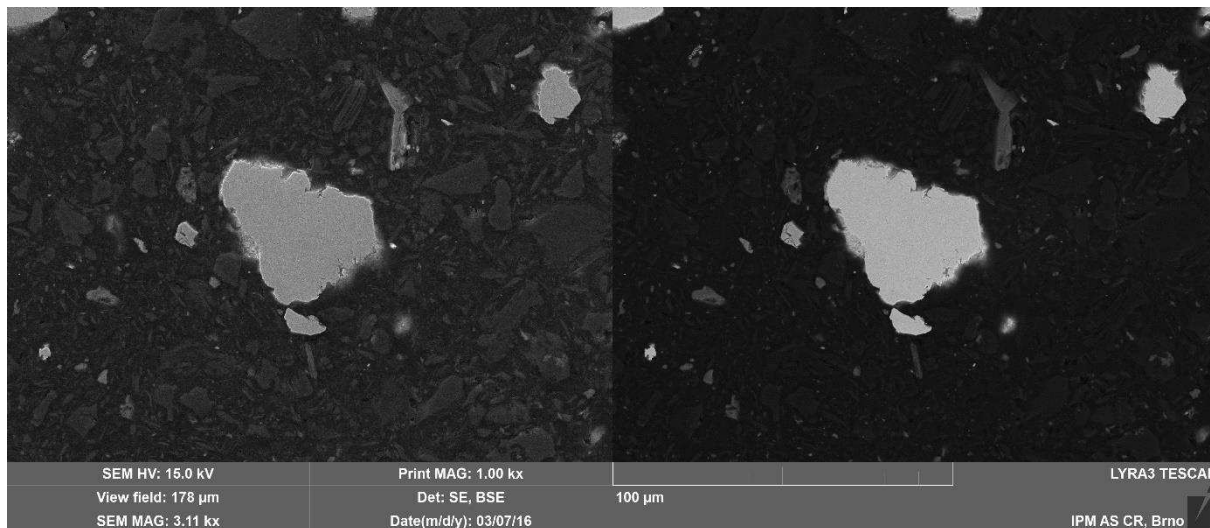
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Práškové slitiny

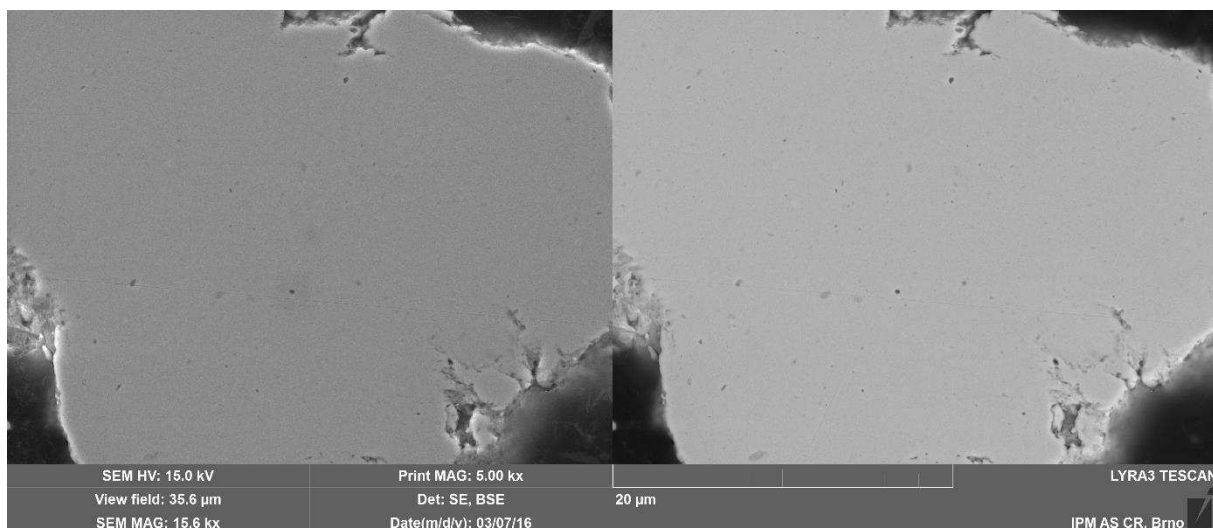
Tato část diplomové práce se zabývá analýzou prášků HEAs připravených mechanickým legováním. Bylo provedeno hodnocení mikrostruktury, fázového složení a tvrdosti práškových částic. Nutnou podmínkou pro získání homogenních hutných těles tvořených jednou fází je příprava práškové slitiny tvořené homogenním tuhým roztokem. V konečné fázi mechanického legování, kdy jsou práškové částice již homogenně promíseny, dojde k ustálení velikostí mletých částic (viz kapitola 3.4.2). Průběh tvorby homogenních práškových částic v průběhu mechanického legování byla na ÚFM AVČR popsána pro případ slitiny 80-14,7Fe-4,4Mo-0,5Mn-0,3Si připravené z atomárních prášků [33]. Provedená studie ukázala, že homogenitu mleté směsi lze posoudit z měření změny tvrdosti částic. V této práci byla provedena studie vývoje homogenity mletého prášku v závislosti na době mletí pro CoCrFeNiMn (HEA) a ODS CoCrFeNiMn+Y-O (HEA Y-O). Bylo zjištěno, že všechny tři práškové slitiny byly tvořeny tuhým roztokem s krystalovou mřížkou FCC (plošně středěná kubická krystalová mřížka).

5.1.1 Mikrostruktura práškových slitin

Na Obr. 5.1 a Obr. 5.2 jsou uvedeny snímky mikrostruktury práškové slitiny CoCrFeNiMn (HEA) po 24 hodinách mletí. V mikrostruktuře nebyly vizuálně pozorovány výrazné odchylky, a proto můžeme usoudit, že prášky byly dostatečně promíseny a slitina HEA byla tvořena jednofázovým tuhým roztokem.

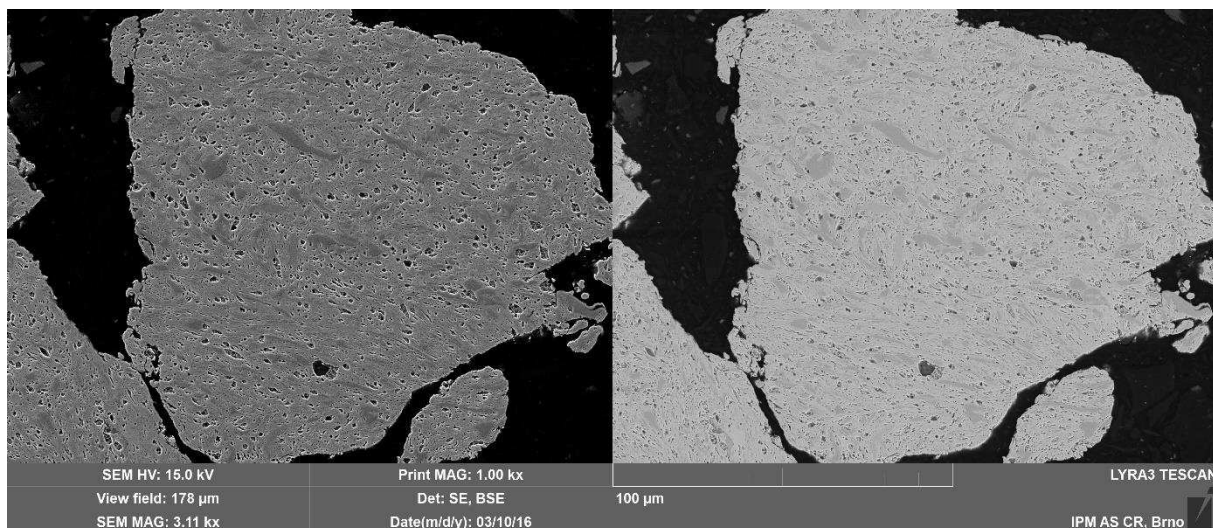


Obr. 5.1 Snímek SEM (vlevo) a BSE (vpravo) práškové částice slitiny HEA po 24 hod mletí.

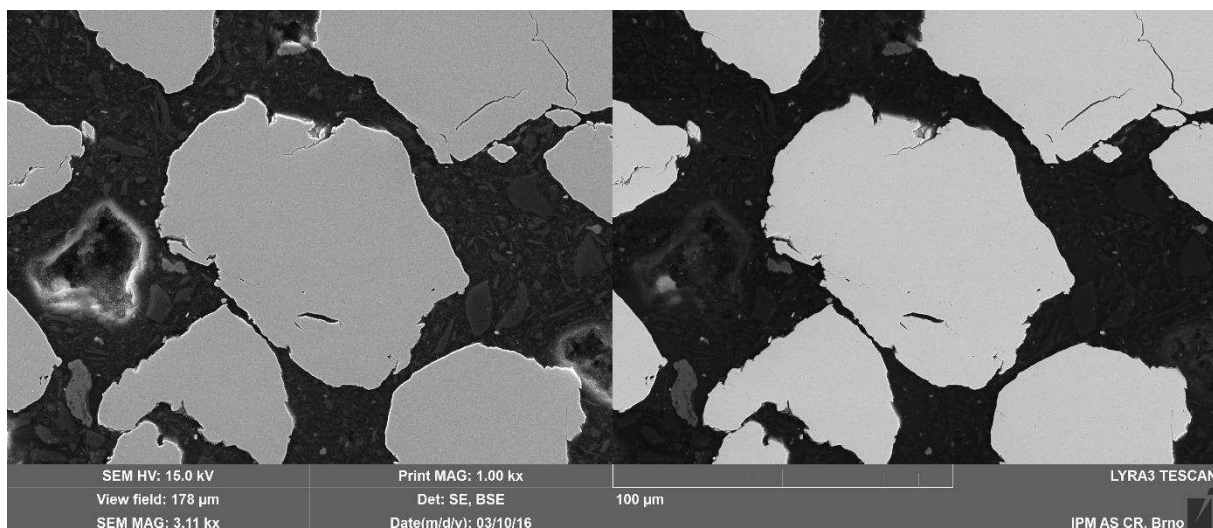


Obr. 5.2 Snímek SEM (vlevo) a BSE (vpravo) *práškové částice slitiny HEA po 24 hod mletí.*

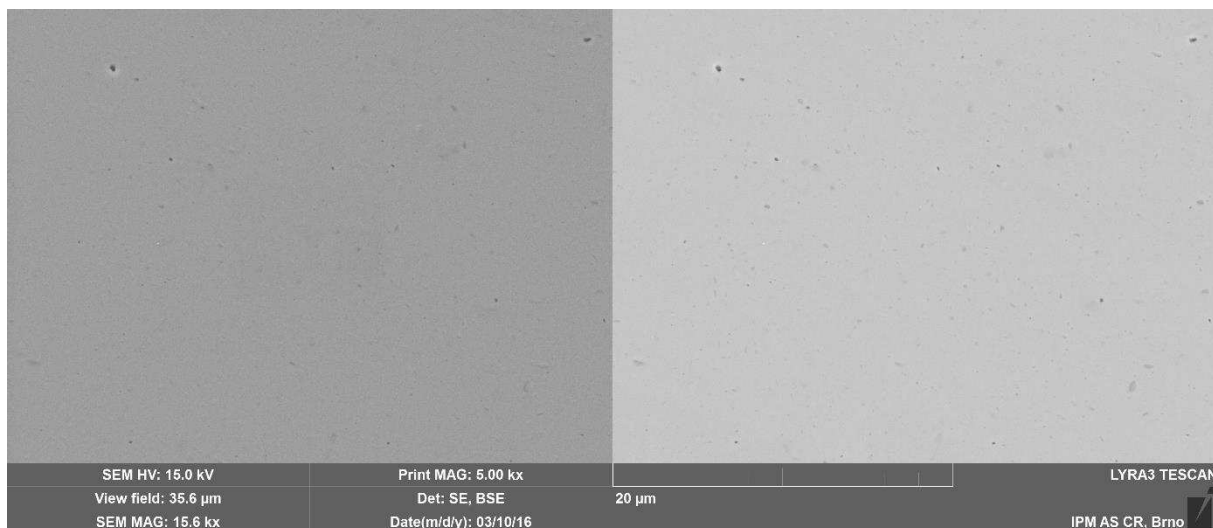
V případě slitiny ODS CoCrFeMnNi + Y-O (HEA Y-O) docházelo k homogenizaci taktéž po 24 hod mletí v planetovém mlýnu. Po 5 hodinách mletí byla mikrostruktura částic tvořena směsí výchozích prášků (viz Obr. 5.3). Po 24 hodinách mletí opět nebyly vizuálně pozorovány výrazné odchylky, a proto můžeme usoudit, že slitina HEA byla tvořena jednofázovým tuhým roztokem. (viz Obr. 5.4 a Obr. 5.5).



Obr. 5.3 Snímek SEM (vlevo) a BSE (vpravo) *práškové částice slitiny HEA Y-O po 5 hod mletí.*



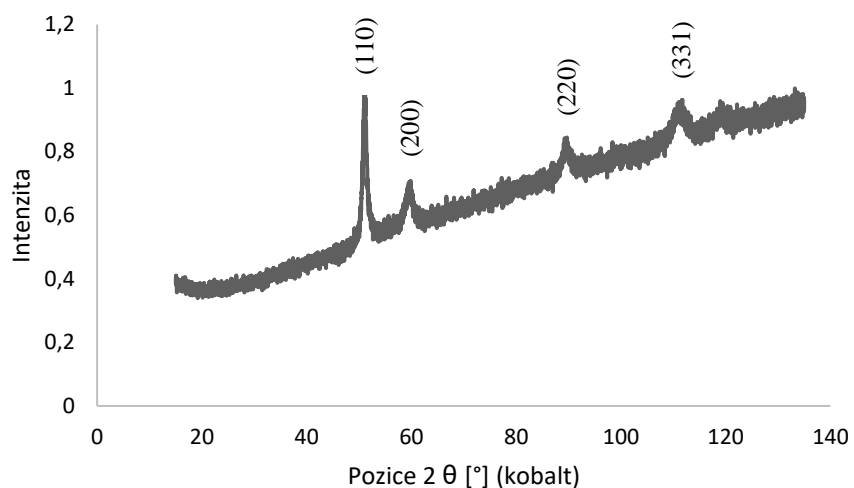
Obr. 5.4 Snímek SEM (vlevo) a BSE (vpravo) prášku HEA Y-O po 24 hod mletí.



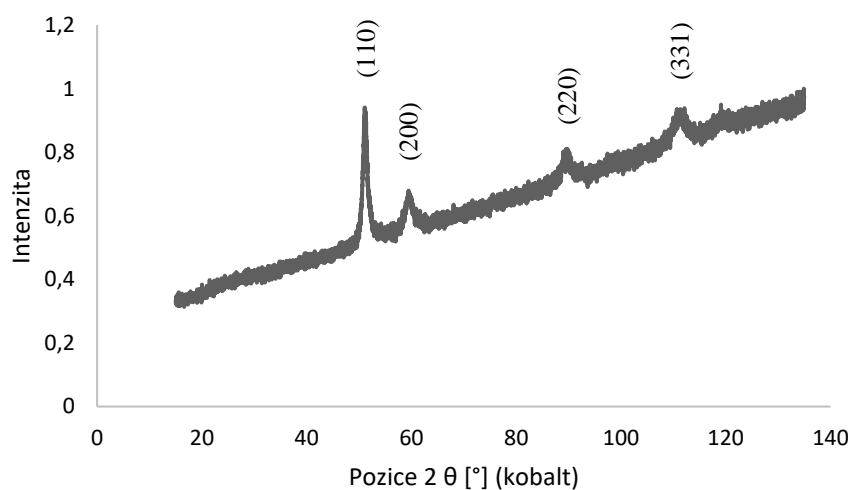
Obr. 5.5 Snímek SEM (vlevo) a BSE (vpravo) mikrostruktury HEA Y-O po 24 hod mletí.

5.1.2 Fázové složení práškových slitin

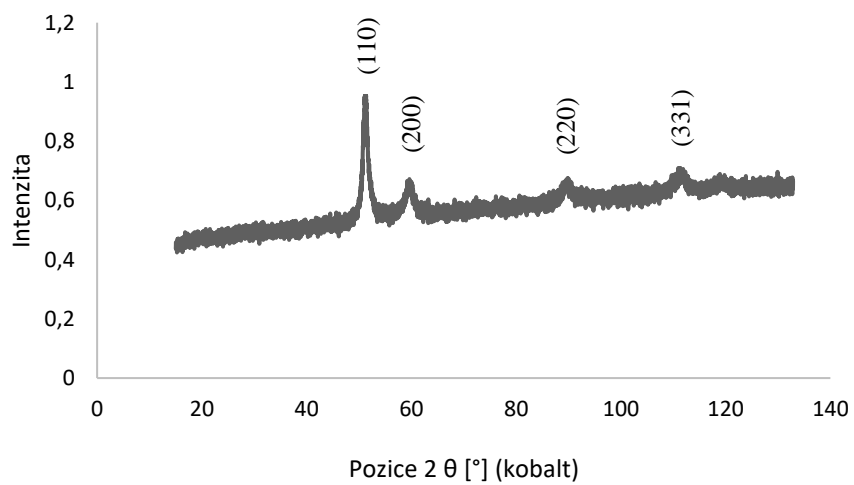
Fázové složení práškových částic HEAs bylo zkoumáno pomocí rentgenové difrakce (XRD). Výsledky ukázaly, že všechny tři vysoce-entropické slitiny byly tvořeny tuhým roztokem s krystalovou mřížkou FCC (plošně středěná krystalová mřížka) (viz Obr. 5.6, Obr. 5.7, Obr. 5.8).



Obr. 5.6 XRD fázová analýza prášku referenční slitiny HEA po 24 hod mletí.



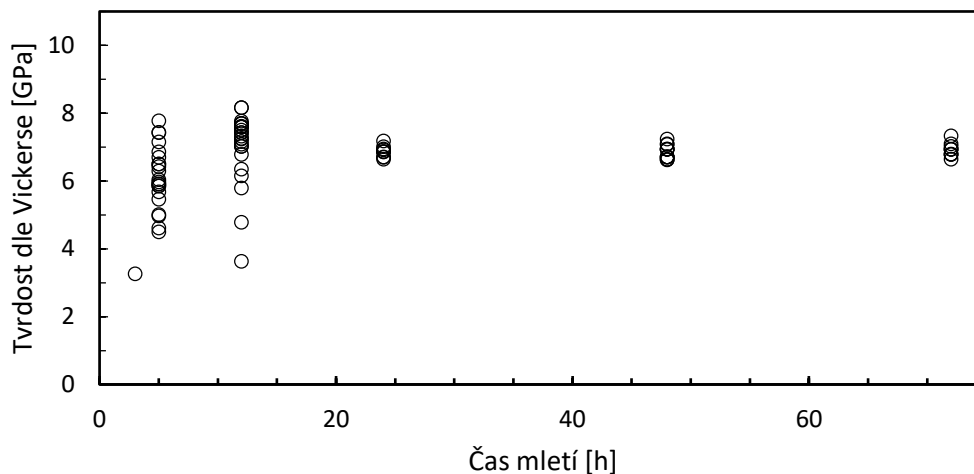
Obr. 5.7 XRD fázová analýza prášku slitiny HEA Y-O po 24 hod mletí.



Obr. 5.8 XRD fázová analýza prášku slitiny HEA Y₂O₃ po 24 hod mletí.

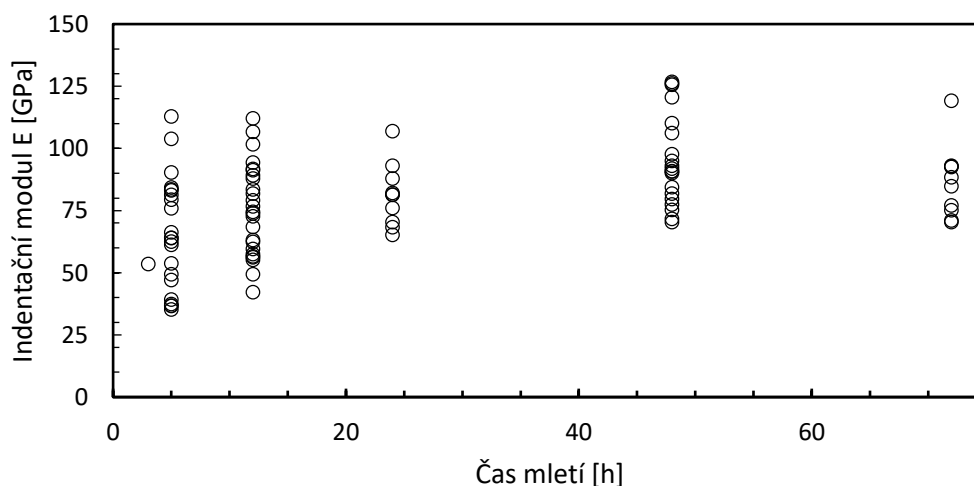
5.1.3 Tvrdost práškových slitin

V průběhu mechanického legování byly odebrány vzorky prášku práškových slitin HEA a HEA Y-O po určitých časových intervalech. Do 24 hod mletí byl pozorován značný rozptyl tvrdostí. To bylo dáno heterogenní strukturou prášku. Po 24 hod se tvrdost prášku už nijak neodlišovala, došlo tedy k homogenizaci struktury (viz Obr. 5.9 a 5.11), což je v souladu s výše uvedeným pozorováním mikrostruktury a fázového složení práškových částic.

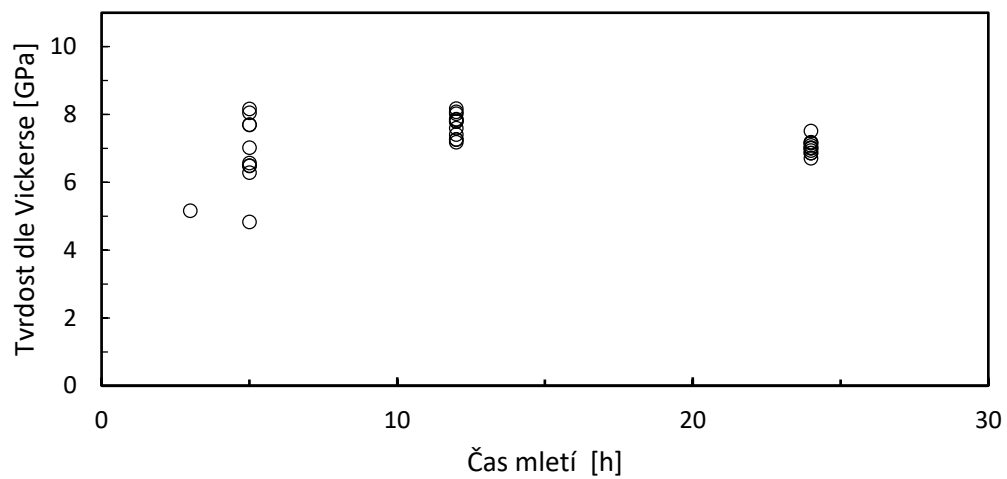


Obr. 5.9 Měření tvrdosti prášku referenční slitiny HEA v průběhu mechanického legování.

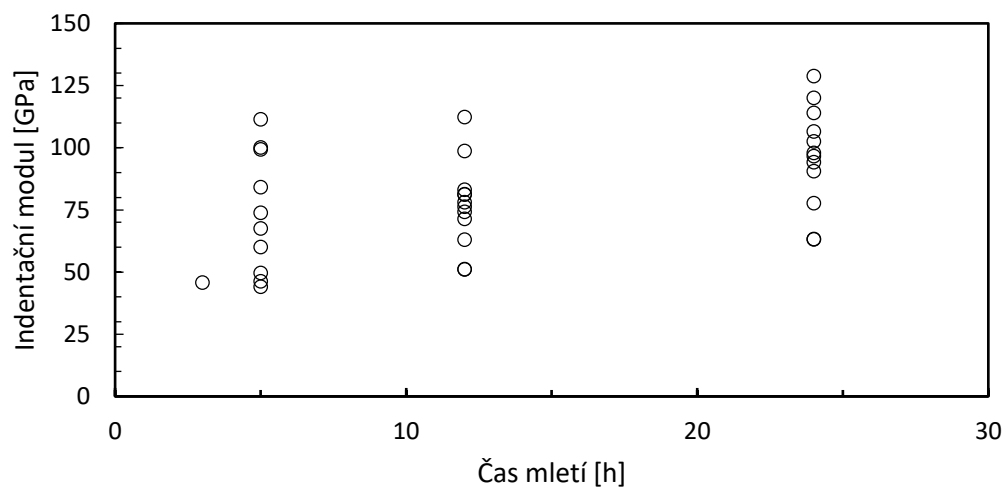
U slitiny HEA byl také vyhodnocen indentační modul. I na závislosti indentačního modulu pružnosti lze také pozorovat ustálení jeho střední hodnoty po 24 hodinách mletí (viz Obr. 5.10 a Obr. 5.12). Značný rozptyl hodnot indentačního modulu pružnosti byl způsoben jeho vyhodnocením: indentační modul pružnosti byl vyhodnocen ze sklonu odtěžovací křivky závislosti „síla-hloubka proniknutí indentoru“ v průběhu měření tvrdosti.



Obr. 5.10 Průběh indentačního modulu prášku referenční slitiny HEA v průběhu mechanického legování.



Obr. 5.11 Měření tvrdosti prášku slitiny HEA Y-O v průběhu mechanického legování.



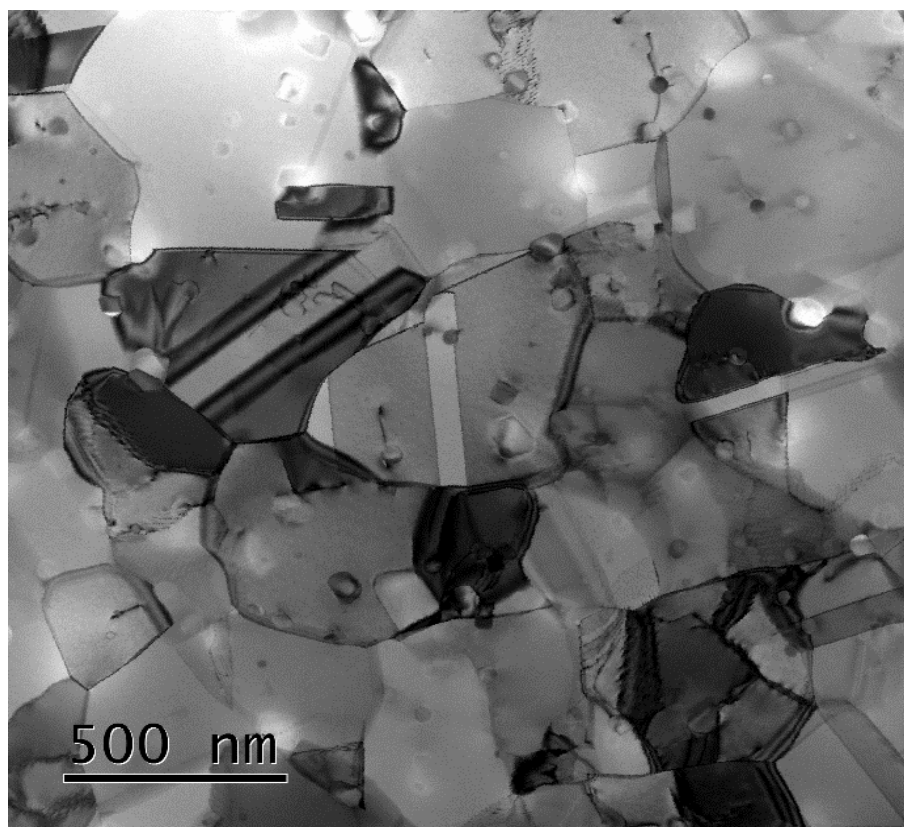
Obr. 5.12 Průběh indentačního modulu prášku slitiny HEA Y-O v průběhu mechanického legování.

5.2 Zhutněné slitiny

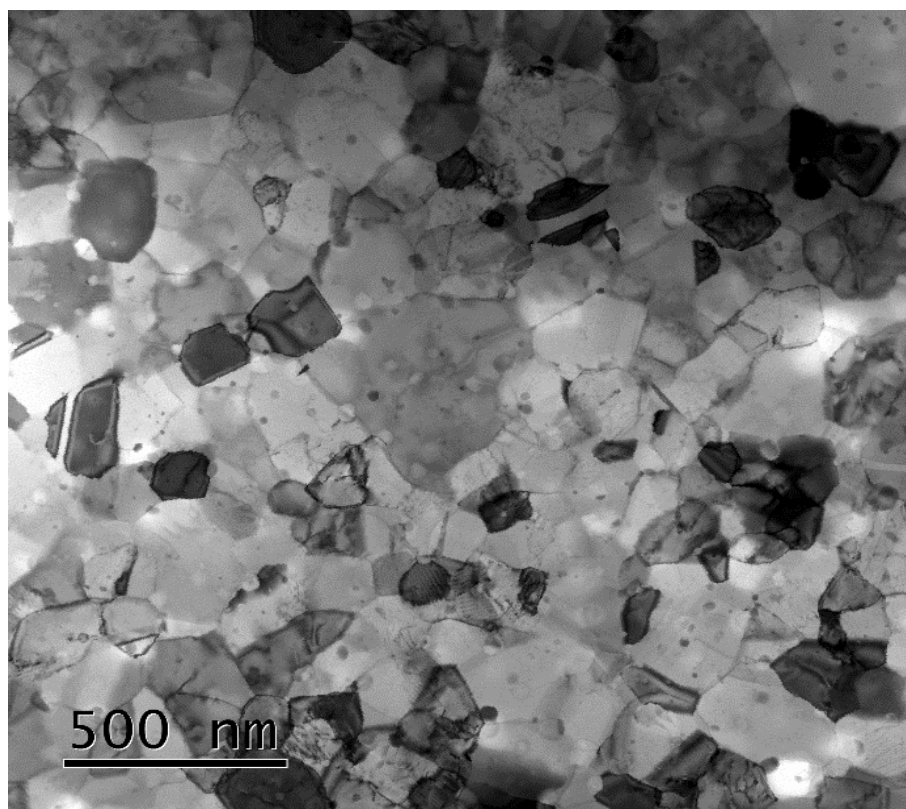
Prášky po mechanickém legování byly zkonsolidovány pomocí technologie spark plasma sintering (SPS) (parametry jsou uvedeny v kap. 4.2.3). Na objemových tělesech byly následně provedeny analýzy struktury, fázového složení a mechanických vlastností (tvrdost, pevnost za pokojové a zvýšené teploty a creep).

5.2.1 Mikrostruktura hutných slitin

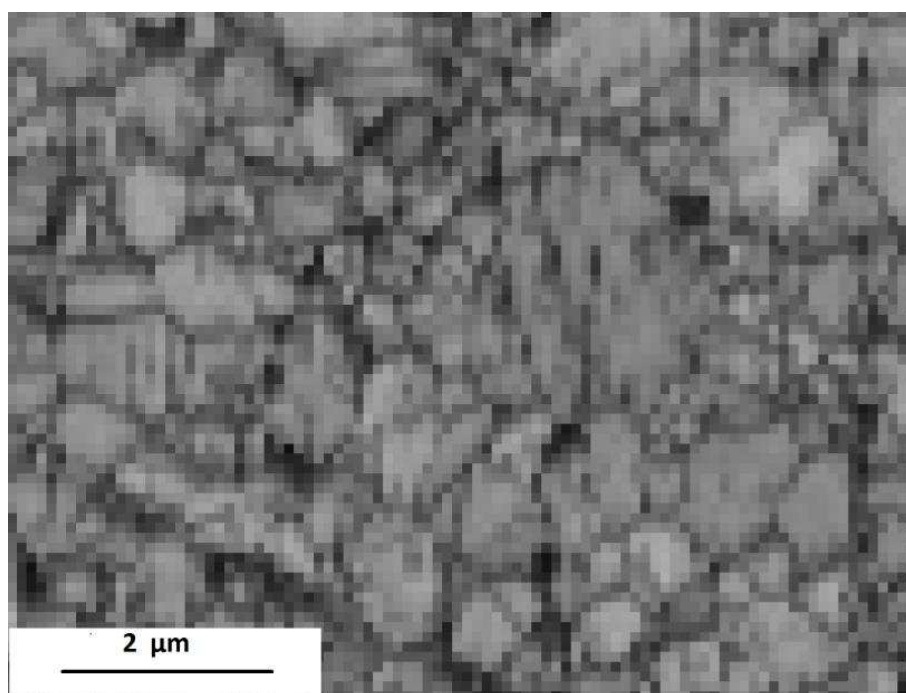
Na Obr. 5.13 a Obr. 5.14 jsou uvedeny TEM snímky mikrostruktury hutných těles ze slitin HEA a HEA Y-O. Na Obr. 5.15 a 5.16 jsou potom uvedeny výsledky EBSD analýzy zrnové struktury těchto slitin. Z fotografií mikrostruktury je zřejmá velmi jemnozrná mikrostruktura slitiny HEA, jejíž střední velikost zrna byla kolem $0,8\ \mu\text{m}$. U slitiny zpevněné oxidickou disperzí HEA Y-O byla pozorována výrazně menší velikost zrna, kolem $0,4\ \mu\text{m}$. Příčinou je přítomnost oxidů yttria ve struktuře, které zabrání růstu zrn v průběhu slinování. Střední zrnitost oxidicky zpevněné HEA Y-O tedy klesla o 50 %.



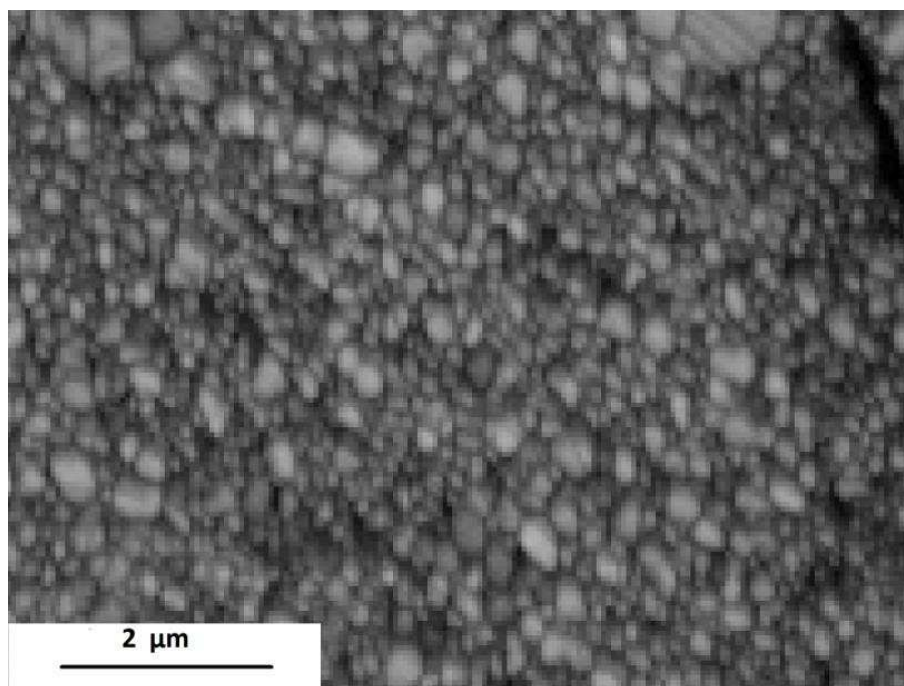
Obr. 5.13 Snímek TEM objemového tělesa referenční slitiny HEA po SPS.



Obr. 5.14 Snímek TEM objemového tělesa slitiny HEA Y-O po SPS.



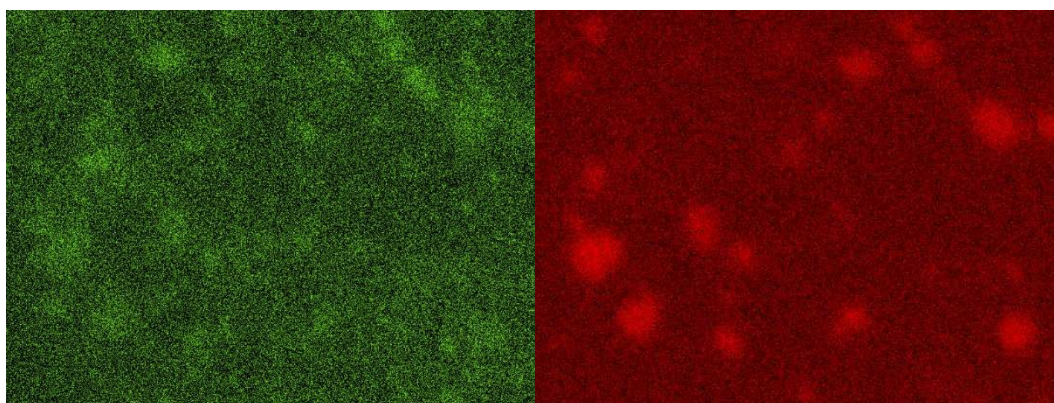
Obr. 5.15 Snímek EBSD objemového tělesa referenční slitiny HEA po SPS.



Obr. 5.16 Snímek EBSD objemového tělesa slitiny HEA Y-O po SPS.

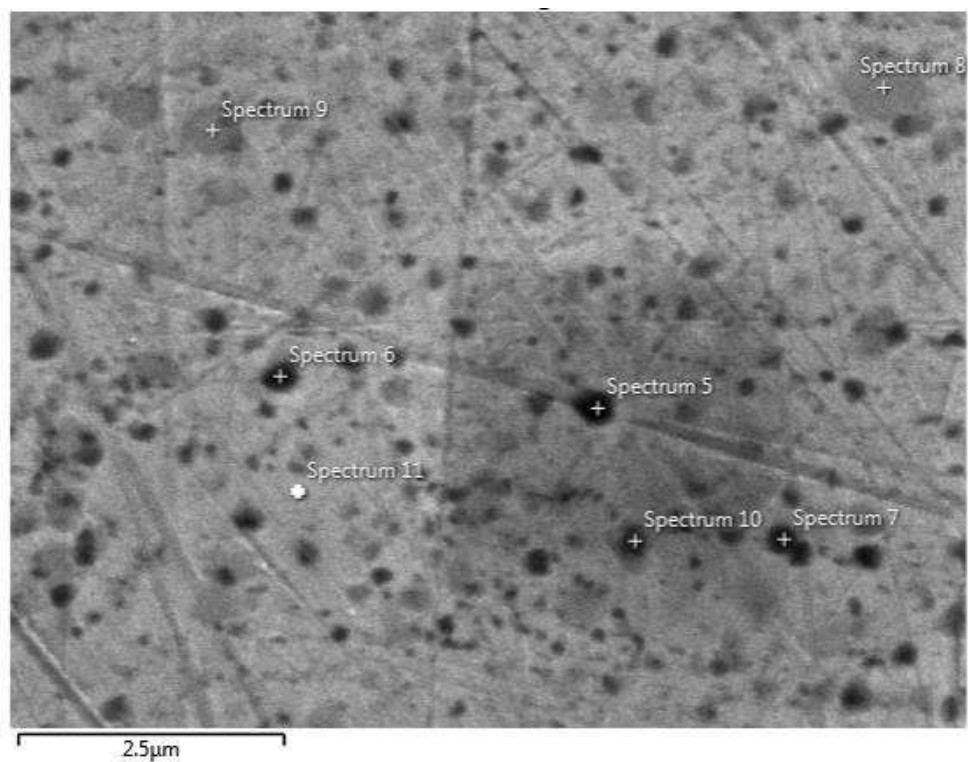
Chemická analýza oxidicky zpevněných slitin (HEA Y_2O_3 a HEA Y-O)

U slitiny HEA Y_2O_3 byla provedena EDS plošná analýza chemického složení. Z Obr. 5.17 je zřejmé, že rozložení kyslíku a chromu v mikrostruktuře nebylo rovnoměrné.

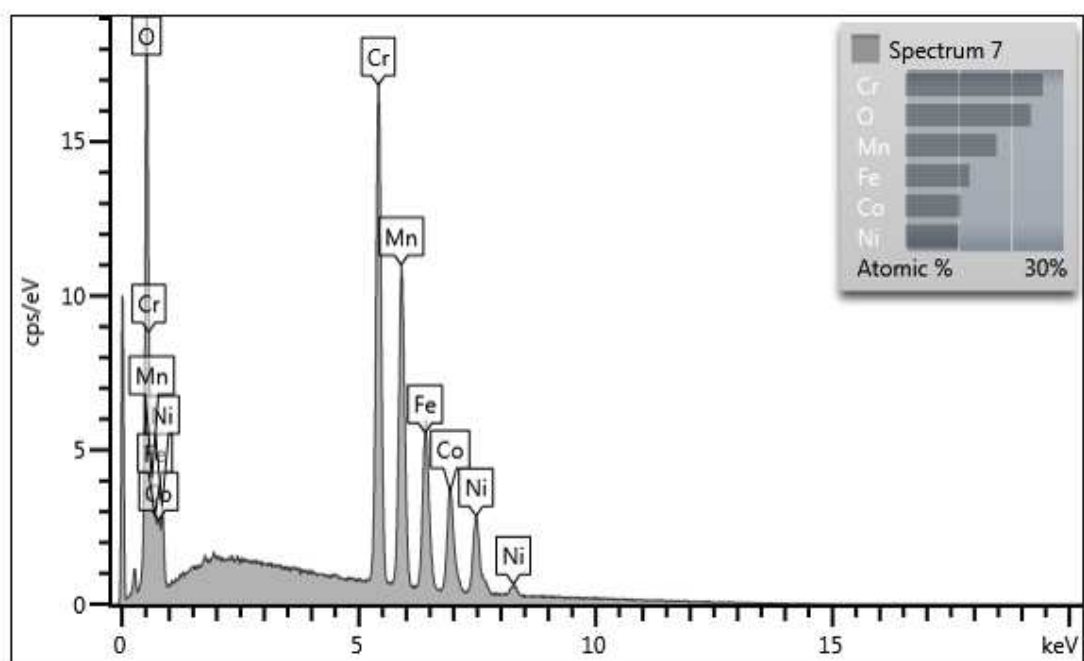


Obr. 5.17 Rozložení kyslíku (vlevo) a rozložení chromu (vpravo) získané pomocí EDS analýzy.

Spektrální bodová analýza u oxidických částic ve slitině HEA Y_2O_3 (viz Obr. 5.18 a Obr. 5.19) ukázala, že nedošlo k vytvoření oxidické disperze na bázi yttria, ale na bázi chromu. Velikost těchto částic byla také výrazně vyšší než v případě oxidů yttria, až kolem 1 μm . Důvod tohoto jevu je dosud neobjasněn.

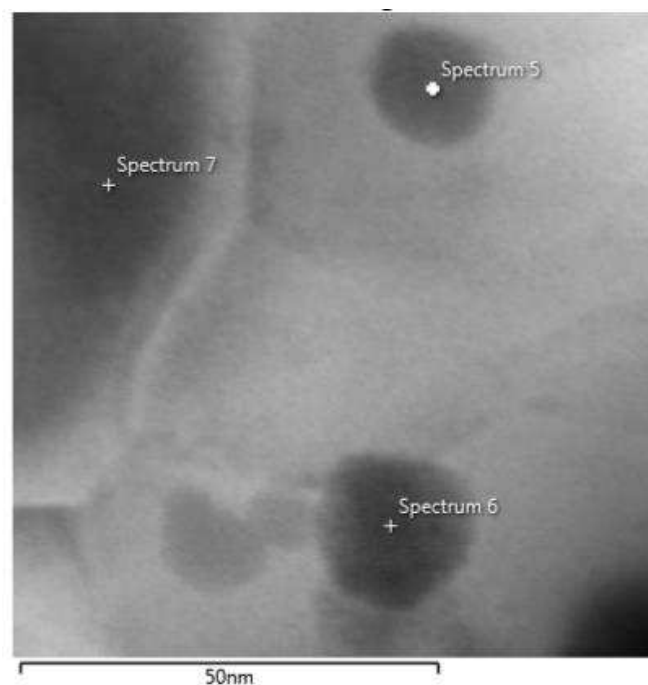


Obr. 5.18 Snímek SEM slitiny HEA Y₂O₃.

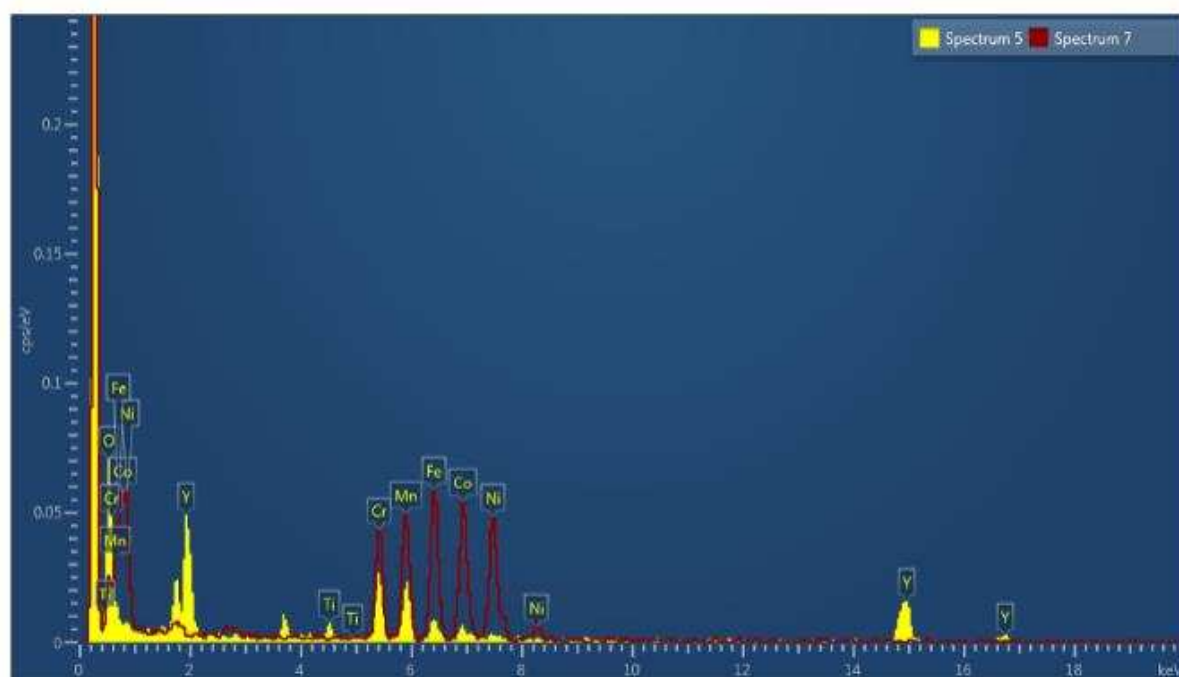


Obr. 5.19 Bodová spektrální analýza oxidů v mikrostruktuře slitiny HEA Y₂O₃.

Spektrální bodová analýza u oxidických částic ve slitině HEA Y-O (viz Obr. 5.20 a Obr. 5.21) ukázala, že došlo k vytvoření oxidické disperze na bázi yttria (viz spektrum 5). Oblast bodové analýzy spektra 7 ukázala předpokládané složení (Cr, Co, Fe, Ni, Mn) tuhého roztoku slitiny HEA Y-O.



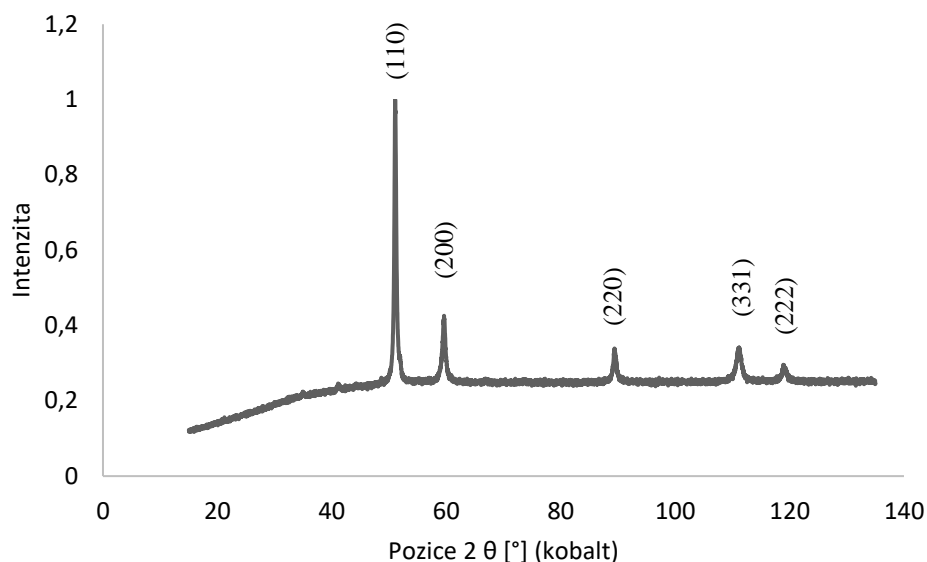
Obr. 5.20 Snímek SEM slitiny HEA Y-O.



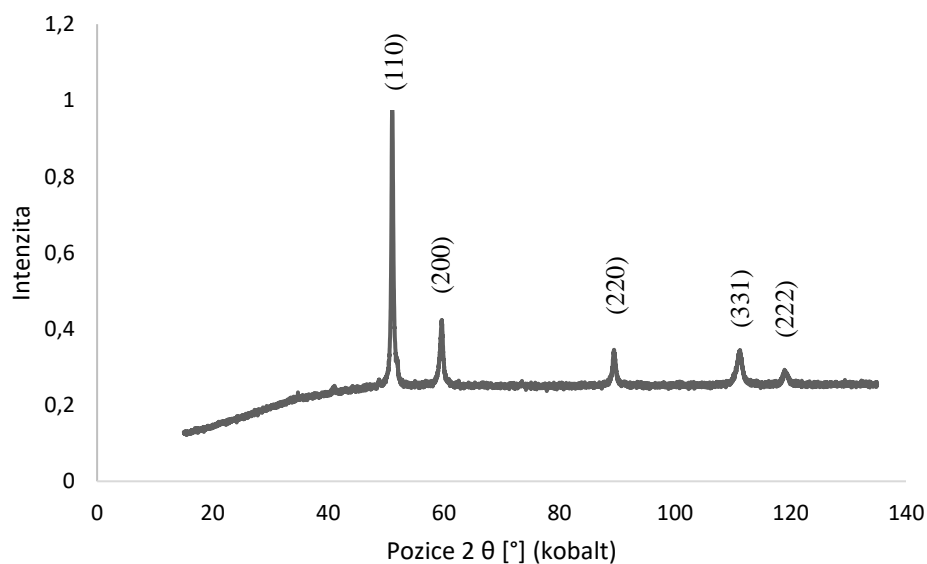
Obr.5.21 Bodová spektrální analýza slitiny HEA Y-O.

5.2.2 Fázové složení hutných slitin

Po konsolidaci pomocí technologie SPS bylo nutné ověřit fázové složení slitiny. Při konsolidaci mohlo dojít k fázové přeměně vlivem vysoké teploty. Výsledky XRD však ukázaly, že slitiny jsou stále tvořené tuhým roztokem s krystalovou mřížkou FCC (mřížka plošně středěná) (viz Obr. 5.22 a Obr. 5.23).



Obr. 5.22 XRD fázová analýza objemového tělesa referenční slitiny HEA po SPS.



Obr. 5.23 XRD fázová analýza objemového tělesa slitiny HEA Y-O po SPS.

5.2.3 Mechanické vlastnosti hutných slitin

Z hlediska analýzy mechanických vlastností zhutněného tělesa byly provedeny měření tvrdosti, zkouška tahem a creepová zkouška.

Měření tvrdosti

Dosažené hodnoty z měření tvrdosti jsou shrnuty v Tab. 5.1. Referenční slitina HEA měla tvrdost 371 HV 0,1. U slitiny HEA Y-O zpevněné vnitřní oxidací došlo k nárůstu tvrdosti na hodnotu 432 HV 0,1. Slitina HEA Y₂O₃ vykazovala tvrdost 405 HV 0,1. Nižší tvrdost byla HEA Y₂O₃ oproti HEA Y-O byla zřejmě způsobena nedostatečným zpevněním slitiny oxidy chromu, které byly prokázány v předchozí kapitole.

Tab. 5.1 Hodnoty měření tvrdosti vyrobených HEAs.

	HEA	HEA Y-O	HEA Y ₂ O ₃
Tvrdost (HV 0,1)	371	432	405
Tvrdost [GPa]	3,6	4,2	3,9
Ind. modul [GPa]	210	195	225

Zkouška tahem

Zkouška tahem byla provedena při pokojové teplotě a teplotě 800 °C. Výsledky této zkoušky jsou shrnuty v Tab. 5.2 a Tab. 5.3. Vliv oxidické disperze nebyl zaznamenán u elastických vlastností, hodnota Youngova modulu při pokojové teplotě byla u všech tří slitin stejná ($E = 204$ GPa). Při teplotě 800 °C byl Youngův modul u všech tří slitin opět shodný ($E = 133$ GPa).

Tahové vlastnosti při pokojové teplotě slitiny HEA a její oxidické varianty HEA Y-O se odlišovaly. U slitiny zpevněné oxidickou disperzí (HEA Y-O) došlo k nárůstu meze kluzu o 30 %. Avšak došlo ke snížení plasticity o 83 %. U slitiny HEA Y₂O₃ byl zaznamenán nárůst meze kluzu o 17 % oproti referenční slitině HEA (viz Obr. 5.24). Zvýšení meze kluzu při pokojové teplotě může být důsledkem jemnější mikrostruktury. Přítomnost oxidů ve struktuře efektivně omezuje růst zrna. Souběžně s tím došlo k výraznému omezení pohybu dislokací, a tudíž omezení plastické deformace, což se projevilo výrazným růstem meze pevnosti oxidicky zpevněných slitin.

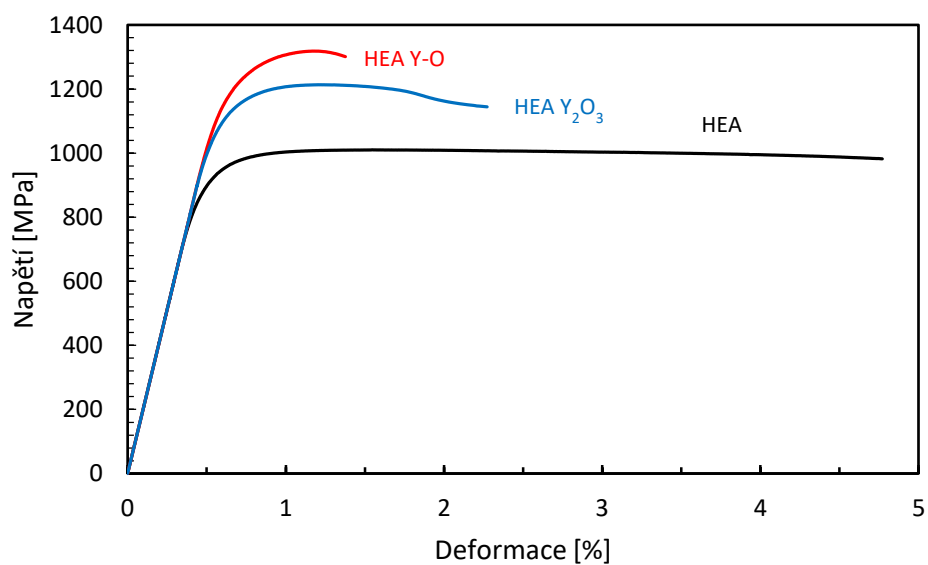
Při teplotě 800 °C došlo ještě k většímu nárůstu meze kluzu slitiny HEA Y-O oproti referenční slitině HEA. Změna byla přibližně o 70 %. Potlačení plastické deformace bylo pozorováno i při teplotě 800 °C (viz Obr. 5.25). Zároveň přítomnost oxidů omezuje růst zrna, ke kterému by mohlo dojít při zvýšených teplotách. Zajímavý jev nastal u slitiny oxidicky zpevněné přidáním Y₂O₃. Při teplotě 800 °C slitina HEA Y₂O₃ nevykazovala zpevnění oxidickou disperzí, hodnota meze kluzu klesla o 20 %. Došlo však ke zvýšení plasticity o zhruba 30 % oproti referenční slitině HEA (viz Obr. 5.25). Možným vysvětlením je nižší teplotní stabilita oxidů chromu a také jejich velikost, která nedovoluje účinné blokování pohybu dislokací.

Tab. 5.2 Hodnoty získané ze zkoušky tahem při pokojové teplotě (22 °C).

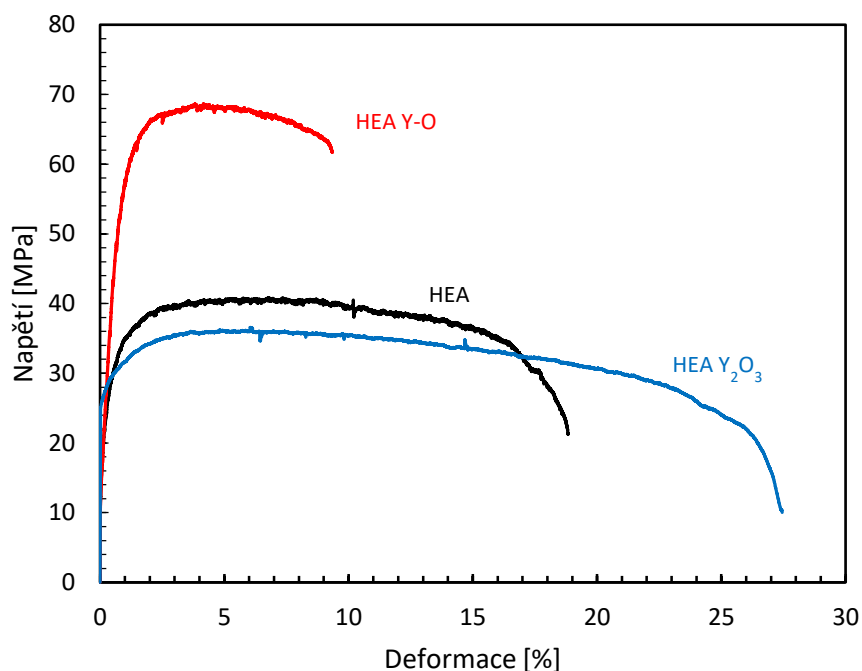
	HEA	HEA Y-O	HEA Y ₂ O ₃
Youngův mod. [GPa]	204	204	204
Mez kluzu [MPa]	971	1269	1156
Mez pevnosti [MPa]	1010	1318	1208
Prodloužení [%]	4,29	0,74	1,12

Tab. 5.3 Hodnoty získané ze zkoušky tahem při teplotě 800 °C.

	HEA	HEA Y-O	HEA Y ₂ O ₃
Youngův mod. [GPa]	133	133	133
Mez kluzu [MPa]	31,5	55	25
Mez pevnosti [MPa]	40,5	68	34,5
Prodloužení [%]	18,8	9,3	27,5



Obr. 5.24 Záznamy tahové zkoušky při pokojové teplotě.



Obr. 5.25 Záznamy tahové zkoušky při teplotě 800 °C.

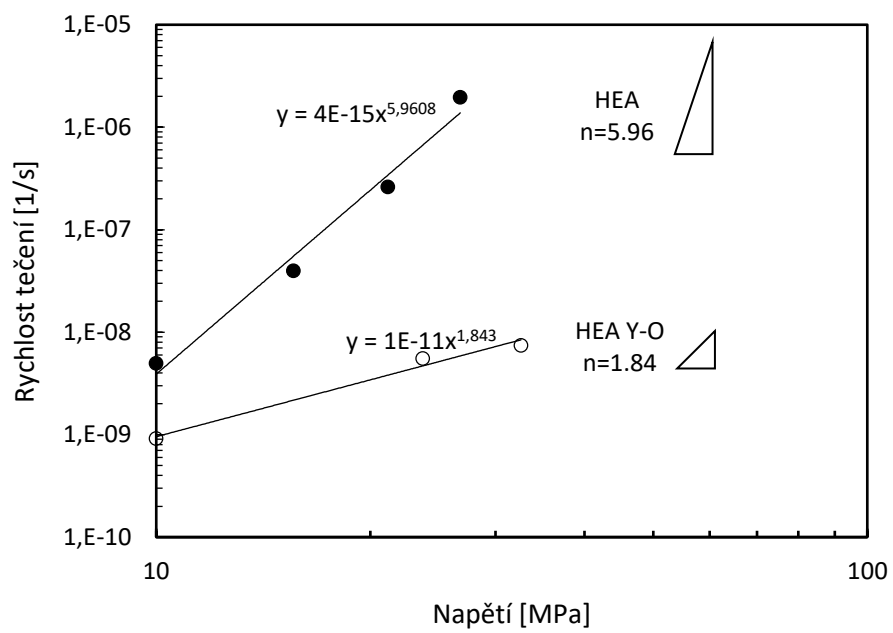
Creepová zkouška

Při zvýšených teplotách a zvýšených napětích může docházet k difuznímu nebo dislokačnímu creepu. Obecně HEAs vykazují velkou deformaci krystalové mřížky, což zpomaluje difuzi, a tedy může zpomalit i difuzní creep. Dislokačnímu creepu bylo zabráněno pomocí vlivu přítomnosti oxidů ve struktuře, které zabraňují nebo zpomalují pohyb dislokací.

Creepová zkouška byla provedena z důvodu zjištění účinku oxidické disperze na rychlost tečení. Při teplotě 800 °C byla vyhodnocena ustálená rychlost tečení v sekundárním stádiu pro každé zatížení a vynesena v závislosti na přiloženém zatížení. Závislost rychlosti tečení $\dot{\epsilon}_{SC}$ [1/s] na napětí σ [MPa] je popsána vztahem:

$$\dot{\epsilon}_{SC} = B \cdot \sigma^n,$$

kde B je materiálová konstanta a n je creepový exponent. Ze získaných závislostí byl vyhodnocen creepový exponent pro HEA jako 5,96 a pro HEA Y-O jako 1,84. Došlo tedy ke snížení creepového exponentu o 70 % (viz Obr. 5.26). V obou případech byl tedy primárním mechanismem dislokační creep. Z tohoto důvodu došlo k jeho výraznému omezení vnesením oxidické disperze.



Obr. 5.26 Rychlost tečení v závislosti na napětí referenční slitiny HEA a slitiny HEA Y-O.

6 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce byla příprava vysoce-entropické slitiny na bázi kobaltu, chromu, železa, niklu a manganu a její varianty zpevněné oxidickou disperzí. Slitina byla připravena v práškové formě pomocí mechanického legování. Získaná slitina byla následně zhutněna technologií spark plasma sintering. U slitiny ve formě prášku i zhutněného tělesa byla pozorována mikrostruktura a fázová struktura. Následně byly provedeny testy mechanických vlastností (tvrdost, pevnost v tahu a creepové vlastnosti). Na základě provedených analýz byly stanoveny následující závěry:

- Technologií mechanického legování je možné úspěšně připravit vysoce-entropickou slitinu CoCrFeNiMn i její variantu zpevněnou oxidickou disperzí ve formě práškového materiálu.
- Po 24 hod mechanického legování dochází k dokonalému promísení atomárních prášků a dochází ke vzniku homogenní struktury tvořené tuhým roztokem s krystalovou mřížkou plošně středěnou (FCC).
- Po zhutnění technologií SPS nedochází k fázové přeměně při zvýšené teplotě a slitina je stále tvořena tuhým roztokem s krystalovou mřížkou plošně středěnou (FCC).
- U slitiny HEA Y₂O₃ došlo ke zpevnění vlivem přítomnosti oxidických částic pouze při pokojové teplotě. Mez kluzu oproti referenční slitině HEA vzrostla o 17 %. Ukázalo se, že ve struktuře došlo k vytvoření oxidů chromu. Efekt oxidického zpevnění u této slitiny nebyl zaznamenán při teplotě 800 °C, zřejmě vlivem ztráty teplotní stability oxidů chromu.
- U slitiny HEA Y-O zpevněné přítomností oxidů yttria, vzniklých vnitřní oxidací, bylo zaznamenáno zmenšení zrna o 50 % oproti referenční slitině HEA. Důvodem je přítomnost oxidů yttria, které zabraňují růstu zrn.
- U slitiny HEA Y-O došlo k nárůstu meze kluzu o 30 % při pokojové teplotě. Při teplotě 800 °C byl nárůst meze kluzu o 70 %. Důvodem je opět přítomnost oxidů yttria, které omezují pohyb dislokací.
- U slitiny HEA Y-O bylo zpozorováno snížení rychlosti tečení. Závislost rychlosti tečení na napětí udává exponent tečení. Slitina HEA Y-O měla exponent tečení o 70 % nižší.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MURTY, B.S., W. YEH a S. RANGANATHAN. High entropy alloys. S.l.: Butterworth-Heinemann, 2014, 204 s. ISBN 9780128002513.
- [2] ZHANG, Yong, Ting Ting ZUO, Zhi TANG, Michael C. GAO, Karin A. DAHMEN, Peter K. LIAW a Zhao Ping LU. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, **61**, 1-93 [cit. 2017-01-26]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642513000789>
- [3] MIRACLE, D.B. a O.N. SENKOV. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* [online]. 2017, **122**, 448-511 [cit. 2017-01-26]. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645416306759>
- [4] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* [online]. 2001, **46**(1-2), 1-184 [cit. 2017-01-26]. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000109>
- [5] EL-ESKANDARANY, M. Sherif. Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2015. ISBN 9781455777525.
- [6] TOKITA, M. Mechanism of spark plasma sintering. In: *Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials*. Japan, 1999. p. 1-13.
- [7] TSAI, Ming-Hung a Jien-Wei YEH. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters* [online]. 2014, **2**(3), 107-123 [cit. 2017-02-10]. DOI: 10.1080/21663831.2014.912690. ISSN 21663831. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/21663831.2014.912690>
- [8] ALANEME, Kenneth Kanayo, Michael Oluwatosin BODUNRIN a Samuel Ranti OKE. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2016, **5**(4), 384-393 [cit. 2017-01-26]. DOI: 10.1016/j.jmrt.2016.03.004. ISSN 22387854. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785416300126>
- [9] HUNGRÍA, Teresa, Jean GALY a Alicia CASTRO. Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuration of Piezo-Ferroelectric Materials. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2009, **11**(8), 615-631 [cit. 2017-01-26]. DOI: 10.1002/adem.200900052. ISSN 14381656. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.200900052>
- [10] YEH, Jien-Wei. Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys. *JOM* [online]. 2015, **67**(10), 2254-2261 [cit. 2017-02-08]. DOI: 10.1007/s11837-015-1583-5. ISSN 10474838. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11837-015-1583-5>

- [11] JENÍČEK, V., L. DIBLÍKOVÁ a M. BLÁHOVÁ. Electrochemical deposition of coatings of highly entropic alloys from non-aqueous solutions. *Koroze a ochrana materialu* [online]. 2016-01-1, **60**(1), - [cit. 2017-02-11]. DOI: 10.1515/kom-2016-0001. ISSN 18041213. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/kom.2016.60.issue-1/kom-2016-0001/kom-2016-0001.xml>
- [12] BALÁŽ, Peter, Marcela ACHIMOVIČOVÁ, Matej BALÁŽ, et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews* [online]. 2013, **42**(18), 7571- [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1039/c3cs35468g. ISSN 03060012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs35468g>
- [13] CANAKCI, Aykut, Sukru OZSAHIN a Temel VAROL. Modeling the influence of a process control agent on the properties of metal matrix composite powders using artificial neural networks. *Powder Technology* [online]. 2012, **228**, 26-35 [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.04.045. ISSN 00325910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591012002872>
- [14] NIU, B., W. JI, N. LI, F. ZHANG a Y. WU. Alloying and thermal behaviour of CoCrFeNiMn 0.5 Ti 0.5 high-entropy alloy synthesised by mechanical alloying. *Materials Science and Technology* [online]. 2016, **32**(1), 94-98 [cit. 2017-02-10]. DOI: 10.1179/1743284715Y.00000000124. ISSN 02670836. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284715Y.00000000124>
- [15] SKOTNICOVÁ, Kateřina. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 9788024833781.
- [16] SAMAEI, A.T., M.M. MIRSAYAR a M.R.M. ALIHA. The microstructure and mechanical behavior of modern high temperature alloys. *Engineering Solid Mechanics* [online]. 2015, **3**(1), 1-20 [cit. 2017-03-13]. DOI: 10.5267/j.esm.2015.1.001. ISSN 22918744. Dostupné z: http://www.growing-science.com/esm/Vol3/esm_2015_1.pdf
- [17] BERND GLUDOVATZ et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science* 345. 2014. DOI: 10.1126/science.1254581
- [18] YE, Y.F., Q. WANG, J. LU, C.T. LIU a Y. YANG. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today* [online]. 2016, **19**(6), 349-362 [cit. 2017-03-15]. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.026. ISSN 13697021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702115004010>
- [19] KAO, Yih-Farn, Tsung-Dar LEE, Swe-Kai CHEN a Yee-Shyi CHANG. Electrochemical passive properties of Al_xCoCrFeNi (x=0, 0.25, 0.50, 1.00) alloys in sulfuric acids. *Corrosion Science* [online]. 2010, **52**(3), 1026-1034 [cit. 2017-03-15]. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.11.028. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X09005824>

- [20] CHOU, Y.L., Y.C. WANG, J.W. YEH a H.C. SHIH. Pitting corrosion of the high-entropy alloy $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ in chloride-containing sulphate solutions. *Corrosion Science* [online]. 2010, **52**(10), 3481-3491 [cit. 2017-03-15]. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.06.025. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X1000332X>
- [21] HE, Mo-Rigen, Shuai WANG, Ke JIN, Hongbin BEI, Kazuhiro YASUDA, Syo MATSUMURA, Kenji HIGASHIDA a Ian M. ROBERTSON. Enhanced damage resistance and novel defect structure of CrFeCoNi under in situ electron irradiation. *Scripta Materialia* [online]. 2016, **125**, 5-9 [cit. 2017-03-15]. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.07.023. ISSN 13596462. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646216303347>
- [22] GUO, Sheng a C.T. LIU. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2011, **21**(6), 433-446 [cit. 2017-01-26]. DOI: 10.1016/S1002-0071(12)60080-X. ISSN 10020071. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S100200711260080X>
- [23] KOZAK, Roksolana, Alla SOLOGUBENKO a Walter STEURER. Single-phase high-entropy alloys – an overview. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* [online]. 2015-01-1, **230**(1), - [cit. 2017-03-17]. DOI: 10.1515/zkri-2014-1739. ISSN 21967105. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/zkri.2015.230.issue-1/zkri-2014-1739/zkri-2014-1739.xml>
- [24] POGREBNJAK, A.D. et al. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russian Chemical Reviews* (2014), 83 (11):1027. DOI: 10.1070/RCR4407
- [25] ZADDACH, A. J. Physical Properties of NiFeCrCo-based High-Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering*. 2015. Raleigh, North Carolina
- [26] TASAN, C. C., Y. DENG, K. G. PRADEEP, M. J. YAO, H. SPRINGER a D. RAABE. Composition Dependence of Phase Stability, Deformation Mechanisms, and Mechanical Properties of the CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy System. *JOM* [online]. 2014, **66**(10), 1993-2001 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1007/s11837-014-1133-6. ISSN 10474838. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11837-014-1133-6>
- [27] CANTOR, B., I.T.H. CHANG, P. KNIGHT a A.J.B. VINCENT. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, **375-377**, 213-218 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509303009936>

- [28] HE, J.Y., C. ZHU, D.Q. ZHOU, W.H. LIU, T.G. NIEH a Z.P. LU. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures. Intermetallics [online]. 2014, **55**, 9-14 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.06.015. ISSN 09669795. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979514001964>
- [29] KLUEH, R.L., J.P. SHINGLEDECKER, R.W. SWINDEMAN a D.T. HOELZER. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys. Journal of Nuclear Materials [online]. 2005, **341**(2-3), 103-114 [cit. 2017-04-02]. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.01.017. ISSN 00223115. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311505000176>
- [30] CHAUHAN, Ankur, Dimitri LITVINOV, Yann DE CARLAN a Jarir AKTAA. Study of the deformation and damage mechanisms of a 9Cr-ODS steel: Microstructure evolution and fracture characteristics. Materials Science and Engineering: A [online]. 2016, **658**, 123-134 [cit. 2017-04-02]. DOI: 10.1016/j.msea.2016.01.109. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509316301071>
- [31] OTTO, F., A. DLOUHÝ, Ch. SOMSEN, H. BEI, G. EGGELER a E.P. GEORGE. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. Acta Materialia [online]. 2013, **61**(15), 5743-5755 [cit. 2017-04-03]. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.018. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645413004503>
- [32] KRUML, T., MICHEL J. P. *Mechanismy plastické deformace*. Vysoké učení technické v Brně. 2012, 93 s.
- [33] HADRABA, H., STREČKOVÁ, M., HUSÁK, R., ROUPCOVÁ, P. Mechanical alloying of 80Ni-14.7Fe-4.4Mo-0.5Mn-0.3Si soft magnetic material of Permalloy type. Powder Metallurgy Progress. 2014, **14**, 208-214.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

at. %	[%]	Atomová procenta
B	[-]	Materiálová konstanta
c	[-]	Koncentrace prvků
E	[GPa]	Youngův modul
G	[J]	Gibbsova energie
H	[J]	Entalpie
K_{Ic}	[MPa.m ^{1/2}]	Lomová houževnatost
n	[-]	Počet prvků
n	[-]	Creepový exponent
R	[J/K mol]	Molární plynová konstanta
r_i	[nm]	Poloměr atomů
\bar{r}	[nm]	Průměrná velikost poloměru atomů
S	[J.K ⁻¹]	Entropie
S_{conf}	[J.K ⁻¹]	Konfigurační entropie
T	[K]	Teplota
δ	[%]	Rozdíl velikosti atomů
ν	[-]	Poissonův poměr
$\dot{\epsilon}_{SC}$ [1/s]	[1/s]	Rychlost tečení
σ	[MPa]	Napětí

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BCC	Body-Centered Cubic (Kubická krystalová mřížka prostorově středěná)
BSE	Back Scattered Electrons (Zpětně odražené elektrony)
EBSD	Electron BackScatter Diffraction (Difrakce zpětně odražených elektronů)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Energiově disperzní spektroskopie)
FCC	Face-Centered Cubic (Kubická krystalová mřížka plošně středěná)
HEAs	High-Entropy Alloys (Vysoce-entropické slitiny)
HIP	Hot isostatic pressing (Izostatické lisování za tepla)
ODS	Oxide Dispersion-Strengthened (Zpevnění oxidickou disperzí)
PVD	Physical Vapour Deposition (Fyzikální depozice z plynné fáze)
SEM	Scanning Electron Microscope (Skenovací elektronový mikroskop)
SPS	Spark Plasma Sintering (Slinování pomocí plazmy)
TEM	Transmission Electron Microscope (Transmisní elektronový mikroskop)

SEZNAM OBRÁZKŮ

- 3.1 Počet publikací zabývajících se HEAs od roku 2004 do roku 2013.
- 3.2 Srovnání kompozice a) čistý kov, b) binární slitina c) vysoce-entropická slitina.
- 3.3 Vliv čtyř základních principů HEAs na jejich vlastnosti.
- 3.4 Předpoklady pro vznik tuhého roztoku, amorfní fáze nebo intermetalické fáze.
- 3.5 Deformace mřížky.
- 3.6 Interakce deformované mřížky s dislokacemi, elektrony, fotony a rentgenovým zářením.
- 3.7 Nízkoenergetická místa (pasti) při přeskoku atomu.
- 3.8 Srovnání aktivační energie difuze Cr, Mn, Fe, Co, Ni.
- 3.9 Ashbyho mapa pro širokou škálu konstrukčních materiálů.
- 3.10 Tvrdost a mez kluzu vysoce-entropických slitin v závislosti na jejich složení.
- 3.11 Graf závislosti tvrdosti na obsahu hliníku slitiny $Al_xCoCrCuFeNi$.
- 3.12 Vztah mezi tvrdostí a odolností proti opotřebení HEAs a abrazivzdorných slitin.
- 3.13 Graf meze kluzu HEAs a konvenčních superslitin v závislosti na teplotě.
- 3.14 Fotografie difuzní bariéry z vysoce-entropické slitiny NbSiTaTiZr.
- 3.15 Schéma pece pro tavení pomocí oblouku.
- 3.16 Mikrostruktura odlitku při pomalém tuhnutí.
- 3.17 Schéma plazmového žárového nástřiku a laserového navařování.
- 3.18 Schéma působení koulí na práškovou směs.
- 3.19 Schéma vzniku lamelární struktury systému tvárný – tvárný.
- 3.20 Schéma průběhu mechanického legování systému tvárný – křehký.
- 3.21 Schémata atritoru a planetového mlýnu.
- 3.22 Graf závislosti velikosti částic na době mletí práškového materiálu.
- 3.23 Graf závislosti velikosti částic na mlecí době při různém BPR.
- 3.24 Schéma zařízení pro SPS.
- 3.25 Průchodu proudu skrz slinovaný materiál.
- 3.26 Schématické znázornění stroje na protlačování.
- 3.27 Náčrt zařízení pro válcování prášku.
- 3.28 Schéma zařízení pro lisování za tepla.
- 3.29 Schéma zařízení pro izostatické lisování za tepla.

- 3.30 Schéma zařízení pro magnetronové naprašování.
- 3.31 Záznam tahové zkoušky slitiny CoCrFeNiMn při teplotách 77 K, 200 K a 293 K.
- 3.32 Interakce dispergovaného oxidu a dislokace.
- 4.1 Mlecí miska s mlecím médiem.
- 4.2 Planetový mlýn Pulverisette P-6 od firmy Fritsch.
- 4.3 Tvrdoměr ZWICK Z2.5 s tvrdoměrnou hlavou ZHU 0.2 od firmy Zwick/Roell.
- 4.4 Zkušební těleso pro zkoušku jednoosým tahem.
- 5.1 Snímek SEM a BSE práškové částice slitiny HEA po 24 hod mletí.
- 5.2 Snímek SEM a BSE práškové částice slitiny HEA po 24 hod mletí.
- 5.3 Snímek SEM a BSE práškové částice slitiny HEA Y-O po 5 hod mletí.
- 5.4 Snímek SEM a BSE prášku HEA Y-O po 24 hod mletí.
- 5.5 Snímek SEM a BSE mikrostruktury HEA Y-O po 24 hod mletí.
- 5.6 XRD fázová analýza prášku referenční slitiny HEA po 24 hod mletí.
- 5.7 XRD fázová analýza prášku slitiny HEA Y-O po 24 hod mletí.
- 5.8 XRD fázová analýza prášku slitiny HEA Y₂O₃ po 24 hod mletí.
- 5.9 Měření tvrdosti prášku referenční slitiny HEA v průběhu mechanického legování.
- 5.10 Indentační modul prášku referenční slitiny HEA v průběhu mech. legování.
- 5.11 Měření tvrdosti prášku slitiny HEA Y-O v průběhu mechanického legování.
- 5.12 Indentační modul prášku slitiny HEA Y-O v průběhu mech. legování.
- 5.13 Snímek TEM objemového tělesa referenční slitiny HEA po SPS.
- 5.14 Snímek TEM objemového tělesa slitiny HEA Y-O po SPS.
- 5.15 Snímek EBSD objemového tělesa referenční slitiny HEA po SPS.
- 5.16 Snímek EBSD objemového tělesa slitiny HEA Y-O po SPS.
- 5.17 Rozmístění kyslíku a chromu slitiny HEA Y₂O₃ získané pomocí EDS analýzy.
- 5.18 Snímek SEM slitiny HEA Y₂O₃.
- 5.19 Bodová spektrální analýza oxidů v mikrostruktuře slitiny HEA Y₂O₃.
- 5.20 Snímek SEM slitiny HEA Y-O.
- 5.21 Bodová spektrální analýza slitiny HEA Y-O.
- 5.22 XRD fázová analýza objemového tělesa referenční slitiny HEA po SPS.
- 5.23 XRD fázová analýza objemového tělesa slitiny HEA Y-O po SPS.

5.24 Záznam tahové zkoušky při pokojové teplotě.

5.25 Záznam tahové zkoušky při teplotě 800 °C.

5.26 Rychlost tečení v závislosti na napětí.

SEZNAM TABULEK

3.1 Hodnoty konfigurační entropie v závislosti na počtu prvků.

3.2 Hodnoty modulu pružnosti vybraných HEAs.

4.1 Vstupní prášky použité pro výrobu slitiny HEA.

4.2 Vstupní prášky použité pro výrobu slitiny HEA Y_2O_3 .

4.3 Vstupní prášky použité pro výrobu slitiny HEA Y-O.

4.4 Parametry mechanického legování HEAs.

5.1 Hodnoty měření tvrdosti vyrobených HEAs.

5.2 Hodnoty získané ze zkoušky tahem při pokojové teplotě (22 °C).

5.3 Hodnoty získané ze zkoušky tahem při teplotě 800 °C.